ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN UND **C. DRUCKER**

---

113. BAND, 5./6. HEFT

MIT 41 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

1924

Ausgegeben am 20. November 1924

Printed in Germany

Inhalt.

Über die Reaktion einiger Glykole mit Aceton.

(Ein Beitrag zur Kenntnis der feineren räumlichen Konfiguration organischer Moleküle.)

Von

P. H. Hermans.

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 19. 7. 24.)

Theoretischer Teil.

1. Einführung.

J. H. van't Hoff hat in seiner „La chimie dans l'espace" angenommen, dass in den aliphatischen Verbindungen eine freie Drehbarkeit der beiden Molekülhälften um jede einfache $C-C$-Bindung bestehe. Ohne diese Annahme wären viel mehr Isomeriefälle zu erwarten als tatsächlich existieren, und jeder Organiker wird wohl von ihrer Richtigkeit durchdrungen sein.

Es wurden jedoch bis vor etwa zehn Jahren keine Tatsachen aufgedeckt, bei denen diese Bewegungsmöglichkeit der Moleküle in dem experimentellen Verhalten der Substanzen hervortritt. Es ist das Verdienst von Prof. J. Böeseken in Delft, zuerst auf Erscheinungen hingewiesen zu haben, für deren Erklärung und Verständnis diese Bewegungsmöglichkeit mit Erfolg herangezogen werden kann.

Seit der Mitte des vergangenen Jahrhunderts wissen wir, dass gewisse hydroxylreiche organische Körper in wässerigen Lösungen eine beträchtliche Erhöhung des Säuregrades der Borsäure hervorrufen können und dass diese Erscheinung zurückzuführen ist auf die Bildung dissoziabeler Verbindungen dieser Körper mit der Borsäure. Von Magnanini wurde zuerst eine grössere Reihe hydroxylhaltiger Körper in dieser Beziehung systematisch geprüft, und zwar hauptsächlich

durch Messung der von denselben hervorgerufenen Leitfähigkeitsänderungen[1]).

Es stellte sich dabei heraus, dass eine typische Leitfähigkeitserhöhung nur dann auftritt, wenn im Molekül mindestens zwei einander benachbarte Hydroxylgruppen vorhanden sind. Einwertige Alkohole sowie einbasische Säuren verhielten sich negativ[2]). Dagegen wurde eine beträchtliche Vermehrung der Leitfähigkeit und des Säuregrades gefunden bei den α-Oxysäuren, den ortho-Oxyarylkarbonsäuren und den ortho-Diphenolen, während die β-, γ- und δ-Oxysäuren, die meta- und para-Oxyarylkarbonsäuren und die meta- und para-Diphenolen ebenso wie die meisten sonstigen wasserlöslichen Körper eine (geringe) Leitfähigkeitsverminderung der Borsäurelösungen hervorrufen.

Seit dem Jahre 1911 ist diese Untersuchung von Böeseken und seinen Mitarbeitern weitergeführt und auf eine beträchtliche Anzahl Substanzen ausgedehnt worden. Hauptziel war dabei nicht das Studium der in der Lösung vorhandenen Verbindungen, sondern der Wunsch, Klarheit in die Frage zu bringen, warum unter gewissen, sonst einander sehr nahe verwandten Körpern die einen wohl, die anderen dagegen nicht in der charakteristischen Weise mit Borsäure reagieren. Böeseken vermutete nämlich, dass hier hauptsächlich sterische Faktoren im Spiele seien, und diese Vermutung konnte bald bestätigt werden[3]). Schon aus Magnaninis Arbeiten liess sich folgern, dass die charakteristischen Borsäureverbindungen nur entstehen, wenn zwei einander benachbarte OH-Gruppen im Molekül zugegen sind, in guter Übereinstimmung mit der van't Hoffschen Hypothese[4]), dass es sich um die Bildung eines Fünf- (oder Sechs-)ringes handle, nach dem Schema:

$$\begin{matrix} >C-OH \\ | \\ >C-OH \end{matrix} + \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\!\!>B-OH \rightleftarrows \begin{matrix} >C-O \\ | \\ >C-O \end{matrix}\!\!>B-OH + H_2O.$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 58; Gazetta Chimica italiana **20**, 441, 448, 453; **21**, 134, 215; **22**, 541; **23**, 197; Acad. dei Lincei Rend. (4) **6a**, 411, 457.

[2]) Das Gleiche gilt von den zweibasischen Säuren, mit Ausnahme der Oxalsäure.

[3]) Im folgenden können die ausgedehnten Untersuchungen Böesekens und seiner Schüler nur ganz kurz besprochen werden. Zusammenfassende Darstellungen finden sich: Versl. Kon. Acad. v. Wet. **26**, 3 (1917); **30**, 216 (1921); Rec. **40**, 553 (1921); Chem. Weekbl. **19**, 207 (1922). Siehe weiter: Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 2612; **56**, 2411; Rec. **30**, 392; **34**, 96, 272, 279; **35**, 212, 309; **36**, 167; **37**, 130, 144, 162, 165, 179, 184; **39**, 178, 183, 187; **40**, 568, 574, 578; **41**, 199, 778; **42**, 745; Proc. Acad. Amsterdam **15**, 216; **18**, 1654, 1647; **20**, 1186; **23**, 69; Versl. Kon. Acad. v. Wet. **27**, 627; **29**, 368, 924.

[4]) Lagerung der Atome im Raume, 2. Aufl., S. 133.

Auch Böeseken hat sich anfangs dieser Vorstellung angeschlossen, weil trotz vielseitiger Bemühungen die richtige Natur dieser Verbindungen noch nicht aufgeklärt worden war[1]. Im Jahre 1922 ist es mir gelungen, diese Lücke auszufüllen und zu zeigen, dass die in Rede stehenden Verbindungen tatsächlich cyklischer Natur sind und Derivate einer Säure

```
>C—O   H   O—C<
 |    \B/    |
>C—O   —   O—C<
```

darstellen. Sie enthalten also fünfwertiges Bor (bzw. *B* mit der Koordinationszahl 4)[2]. Die theoretischen Betrachtungen Böesekens gründen sich bloss auf die Annahme eines Ringschlusses und wurden also von dieser Entdeckung weiter nicht wesentlich berührt. Das neue von ihm eingeführte Element war die Hypothese, dass zur Bildung der charakteristischen cyklischen Borsäureverbindungen nicht nur erforderlich sei, dass die organische Substanz zwei *OH*-Gruppen in 1,2- (oder 1,3-) Stellung enthält, sondern dass zugleich die zweite Bedingung erfüllt werden müsse, dass die *OH*-Gruppen im Raume „günstig" orientiert seien, d. h. sich an derselben Seite des Moleküls befinden und mit den beiden sie tragenden Kohlenstoffatomen in einer Ebene gelegen sind. Je weniger diese Bedingung erfüllt sei, um so schwieriger würden sich die typischen Säuren bilden und es würde uns damit eine Methode zur Erforschung feinerer konfigurativer Unterschiede der Moleküle in die Hand gegeben sein.

Fig. 1.

Die gewöhnlichen aliphatischen 1,2- und 1,3-Glykole verhalten sich zur Borsäure negativ und nach Böeseken ist die Orientierung der *OH*-Gruppen in denselben denn auch nicht „günstig" in obigem Sinne, weil sie sich gegenseitig abstossen[3] und (infolge der nach van't Hoff anzunehmenden Drehbarkeit der Molekülhälften um die *C—C*-Bindung) eine Art trans-Stellung einzunehmen bestrebt sind. In Fig. 1 ist diese Stellung für das Äthylenglykol skizziert. Natürlich werden in der

---

[1] Z. B. Hädrich, Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 494; Kahlenberg und Schreiner, Zeitschr. f. physik. Chemie **20**, 547 (1896); Grossmann und Wienecke, Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 385 (1906); Wienecke, Diss., Münster 1905, S. 41—42.

[2] Proc. Acad. Amsterdam **26**, 32. (Englisch, vorläufige Mitteilung; die vollständige Arbeit wird demnächst veröffentlicht werden.)

[3] Bekanntlich gibt es viele Gründe dafür, dass zwei gleichartige Gruppen einander abstossen.

Lösung auch andere Konfigurationen vorkommen, aber die trans-Konfiguration ist nach Böeseken die am meisten bevorzugte. (Auch eine gegenseitige Abstossung der Wasserstoffatome wird die Wahrscheinlichkeit dieser Konfiguration vermehren.) Die extrem entgegengesetzte Konfiguration, in welcher die *OH*-Gruppen für den Ringschluss mit der Borsäure am günstigsten orientiert sind, würde dagegen nur verhältnismässig selten vorkommen.

Bei den drei- und mehrwertigen Alkoholen, wie Glycerin, Erythrit und Mannit, ist in gleicher Reihenfolge eine zunehmende Beeinflussung der Borsäure gefunden worden. Das ist aber nach Böeseken auch zu erwarten, weil mit zunehmender Anzahl *OH*-Gruppen die Wahrscheinlichkeit, dass alle 1,2- und 1,3-Hydroxylpaare ungünstig orientiert seien, sich natürlich vermindert[1]). Es erhöht sich somit die Konzentration der Moleküle mit günstig gelegenen Hydroxylpaaren.

Die Richtigkeit obiger Betrachtungen liess sich durch die Überlegung prüfen, dass eine starke Beeinflussung der Borsäure auftreten muss, wenn es gelingt, ein Glykol darzustellen, in dessen Moleküle die *OH*-Gruppen in der günstigsten Stellung fixiert sind. Das Experiment hat diese Folgerung vollkommen bestätigt.

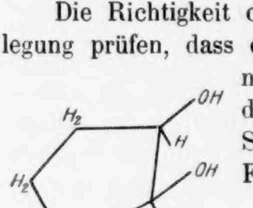
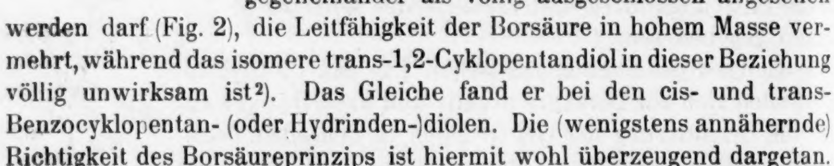


Fig. 2.

In einer sehr schönen Untersuchung gelang es Chr. van Loon, zu zeigen, dass das cis-1,2-Cyklopentandiol, bei dem eine Drehung der *OH*-Gruppen gegeneinander als völlig ausgeschlossen angesehen



werden darf (Fig. 2), die Leitfähigkeit der Borsäure in hohem Masse vermehrt, während das isomere trans-1,2-Cyklopentandiol in dieser Beziehung völlig unwirksam ist[2]). Das Gleiche fand er bei den cis- und trans-Benzocyklopentan- (oder Hydrinden-)diolen. Die (wenigstens annähernde) Richtigkeit des Borsäureprinzips ist hiermit wohl überzeugend dargetan.

Von H. G. Derx sind darauf die 1,2-Cyklohexandiolen und die vier isomeren Benzocyklohexan- (oder Tetrahydronaphtalin-)diolen in gleicher Beziehung untersucht worden. Sowohl das cis- wie das trans-Cyklo-

---

[1]) Dass auch 1,3-Paare auf ähnliche Weise in die Betrachtung mit einbezogen werden müssen, ergibt sich aus der Tatsache, dass auch einige 1,3-Glykole die Leitfähigkeit der Borsäure beeinflussen. Siehe Böeseken und Hermans, Ber. **55**, 3758 (1922); Böeseken, Schaefer und Hermans, Rec. **41**, 722 (1922).

[2]) Diss., Delft 1919; Proc. Acad. Amsterdam **23**, 69 (1920). Siehe auch Böeseken, Rec. **40**, 553 (1921). Die absolute Konfiguration beider Isomeren wurde sichergestellt durch den Nachweis, dass das di-*l*-Menthylurethan des trans-Glykols in zwei optisch verschiedenen Formen gespaltet werden konnte, dasjenige des cis-Glykols dagegen nicht.

hexandiol verhielt sich zur Borsäure negativ. In guter Übereinstimmung mit dem Cyklohexanmodell von Sachse[1]) kann dieses Ergebnis dahin gedeutet werden, dass im Cyklohexanring im Gegensatz zum Cyklopentanring wiederum eine gewisse Drehungsmöglichkeit um die *C—C*-Bindung möglich ist. Die beiden *OH*-Gruppen können sich demzufolge aus der „günstigen" Stellung entfernen, wenn auch in weniger extremem Masse als in den Diolen mit offener *C*-Kette[2]).

Bei den von Derx untersuchten Benzocyklohexandiolen liegen die Verhältnisse etwas verwickelter. In den Abschnitten 2 und 3 kommen wir darauf zurück.

Es sei hier noch angeführt, dass auch die sehr starke Leitfähigkeitserhöhung, welche in Borsäurelösungen von den ortho-Diphenolen hervorgerufen wird, durch Böeseken zugunsten seiner Ansicht gedeutet wird, liegen doch die am Benzolkern gebundenen Gruppen nach den bisherigen Erfahrungen mit dem Kern in einer Ebene. Die *OH*-Gruppen

---

[1]) Derx, Rec. **41**, 312 (1922).

[2]) Im Cyklohexanmodell nach Sachse [Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 2530 (1888); **23**, 1363 (1890); Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 185 (1893)] sind die Kohlenstoffatome nicht mehr in einer Ebene angeordnet und es enthält auch keine Ringspannung im Sinne A. v. Bayers, in Übereinstimmung mit der Tatsache, dass die Verbrennungswärme des Cyklohexans durchaus normal ist. Der Winkel zwischen den Valenzrichtungen der *C*-Atome ist in diesem Modell überall gleich dem normalen Wert, 109° 28′. Das Modell ist von H. G. Derx (loc. cit.) auch auf die beiden 1,2-Cykloheptandiole angewandt worden. Auch hier lässt sich das Ringsystem in Übereinstimmung mit den thermochemischen Daten spannungsfrei im Raume entfalten. Die innere Beweglichkeit des Moleküls nähert sich hier in erhöhtem Grade jener der Glykole mit offener Kette, und zwar in solchem Masse, dass selbst die trans-1,2-Gruppen fast die zum Ringschluss mit einem anderen Atom günstigste Stellung einnehmen können. Diese Konfiguration des Moleküls scheint sogar eine der am meisten bevorzugten zu sein, zeigte doch Derx, dass das trans-Cykloheptandiol die Leitfähigkeit der Borsäure erhöht. Das Diol bildet auch eine Acetonverbindung (vgl. weiter unten), im Gegensatz zu allen sonstigen trans-Glykolen der Cyklopentan- und der Cyklohexanreihe. Das cis-Cykloheptandiol bildet eine Acetonverbindung, ebenso wie alle sonstigen cis-1,2-cyklischen Diole, erhöht aber ebenfalls die Leitfähigkeit der Borsäure, und zwar noch beträchtlicher als das trans-Isomere. Allerdings lässt es sich nicht ohne weiteres mechanisch erklären, weshalb hier gerade die „günstigsten" Konfigurationen beider Isomeren zu den in der Lösung am meisten bevorzugten gehören. Eine mathematisch-energetische Behandlung dieser Frage wurde von J. Berk und mir in Angriff genommen. Angaben darüber finden sich in meiner Dissertation (Delft 1924). Später hoffen wir ausführlicher darüber zu berichten. Es darf aber jedenfalls als sicher gelten, dass Derx mit dem Nachweis des anomalen Verhaltens des trans-Cykloheptandiols zur Borsäure und zum Aceton den Beweis erbracht hat für die Überlegenheit der wenig beachtet gebliebenen Betrachtungen Sachses über jene A. v. Bayers. [Siehe weiter Derx, loc. cit.; Böeseken und Derx, Rec. **40**, 529 (1921).]

eines *o*-Diphenols müssen dementsprechend überaus „günstig" (im obigen Sinne) orientiert sein.

Für die Anwendungen des Borsäureprinzips in der Chemie der Zucker sei auf die Literatur verwiesen[1]). Auch mit dem Verhalten der Oxy- und Ketosäuren zur Borsäure werden wir uns an dieser Stelle nicht eingehend beschäftigen. Es sei nur bemerkt, dass Böeseken auch hier den Einfluss feinerer sterischer Konfigurationsunterschiede annimmt. Besonders überzeugend ist in dieser Beziehung das Verhalten der isomeren Weinsäuren, das sich gut erklären lässt durch die Annahme, dass der Zustand hauptsächlich von der Abstossung zwischen den beiden Karboxylgruppen bestimmt wird[2]).

Wenden wir uns jetzt einer mehr quantitativen Betrachtung des Borsäureprinzips zu[3]). Denken wir uns eine verdünnte Lösung eines Glykols, dessen Moleküle eine gewisse innere Bewegungsmöglichkeit aufweisen, welche es den *OH*-Gruppen gestattet, verschiedene räumliche Lagen zueinander einzunehmen. Die möglichen Konfigurationen des Moleküls werden dann im allgemeinen nicht energetisch gleichwertig sein und demzufolge verschieden häufig vorkommen. Die Wahrscheinlichkeit jeder Konfiguration wird nach dem Maxwell-Boltzmannschen Verteilungssatz bestimmt sein. Aus allen Konfigurationen sei nun eine bestimmte (zweckmässig eng begrenzt gedachte) Gruppe abgesondert, welche wir die „günstigen Konfigurationen" nennen werden. Nur diese Konfigurationen seien befähigt, beim Zusammentreffen mit einem Borsäuremolekül die charakteristischen sauren Verbindungen zu bilden. Alle übrigen Konfigurationen seien „ungünstig". Wir haben dann in der Lösung ein (statistisches) Gleichgewicht

$$\text{Diol}_{\text{ungünstig}} \rightleftarrows \text{Diol}_{\text{günstig}}. \qquad (1)$$

Dieses Gleichgewicht ist bestimmt von den im Molekül vorhandenen Kräften und in verdünnten Lösungen nur noch von der Temperatur abhängig. Ist in der Lösung auch Borsäure vorhanden, so gibt es ein zweites Gleichgewicht:

$$\text{Diol}_{\text{günstig}} + \text{Borsäure} \rightleftarrows \text{Komplexsäure} + \text{Wasser}. \qquad (2)$$

Die einbasische Komplexsäure erleidet schliesslich eine elektrolytische Dissoziation nach dem Schema:

$$\text{Komplexsäure} \rightleftarrows \text{Komplexes Anion} + H^{\cdot}. \qquad (3)$$

[1]) Rec. **40**, 354 (1920). Siehe weiter Fussnote 3 (S. 338).

[2]) Böeseken und Coops, Versl. Kon. Acad. v. Wet. **29**, 368 (1920). Vgl. Böeseken und de Graaff, Über die isomeren Phenylglycerinsäuren, Rec. **41**, 199 (1922).

[3]) Eine vollständigere Behandlung des nächstfolgenden findet sich in meiner Dissertation (loc. cit.).

Vernachlässigen wir die geringe Dissoziation der Borsäure selbst, so ergibt sich, dass wir in der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration ein gewisses Mass für die Lage des Gleichgewichtes (1) haben.

Es seien nun zwei verschiedene Glykole A und B in ihrem Verhalten zur Borsäure verglichen. Nehmen wir an, es erhöhe das Diol A den Säuregrad stärker als das Diol B. Wir können dann fragen, ob aus diesem Ergebnis etwas gefolgert werden könne über die relativen mittleren räumlichen Konfigurationen dieser Glykole in der Lösung. Solches wäre doch im Grunde das Ziel der Böeseken-schen Betrachtungen. Die Antwort auf unsere Frage muss natürlich im allgemeinen verneinend lauten.

Nehmen wir vorläufig an, es sei tatsächlich eine direkte Beziehung zwischen den mittleren Konfigurationen der Diole A und B und der Lage des Gleichgewichtes (1) vorhanden in dem Sinne, dass beim Diol, dessen mittlere Konfiguration am wenigsten von der günstigsten Konfiguration entfernt ist, auch die Konzentration der „günstigen" Moleküle am grössten sei. Wenn nun A den Säuregrad (also die $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration) stärker erhöht als B, so darf keineswegs (auch nicht nur qualitativ) daraus gefolgert werden, dass das Gleichgewicht (1) bei A mehr nach rechts verschoben sei als bei B, weil die gemessene Wasserstoffionenkonzentration ausser von der Konzentration der günstigen Moleküle, auch noch von den Grössen der Gleichgewichtskonstanten der Gleichgewichte (2) und (3) abhängig ist. Letztere aber sind im allgemeinen für beide Diole verschieden, weil von der Konstitution des Diolrestes abhängig. Nur beim Vergleich konstitutiv sehr ähnlicher Diole dürfen wir erwarten, dass die Konstanten der Gleichgewichte (2) und (3) für beide Diole ungefähr gleich gross sind. Besonders wird das der Fall sein, wenn Stereoisomere zum Vergleich kommen. In solchen Fällen werden die Unterschiede in der hervorgerufenen Erhöhung der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration hauptsächlich bzw. ausschliesslich von der Lage des Gleichgewichtes (1) bestimmt sein, d. h. vom Bruchteil der günstig orientierten Moleküle. Dieser wird nun nach unserer vorläufigen Annahme wieder bestimmt von der mittleren räumlichen Konfiguration des betrachteten Diols, so dass innerhalb der gestellten Beschränkungen das relative Verhalten zweier Diole zur Borsäure einen direkten relativen Schluss über ihre mittlere räumliche Konfiguration zulässt.

Es sei aber gleich darauf hingewiesen, dass die Richtigkeit unserer Annahme völlig vom Charakter der intramolekularen Kräfte abhängig ist. Denken wir uns etwa zwei Diole, bei denen die mittlere Stellung

der Hydroxyle die gleiche ist. Wenn nun die Energie, die zugeführt werden muss, um ein Molekül aus der mittleren Konfiguration in die günstigste Konfiguration überzuführen, bei *A* beträchtlich kleiner ist als bei *B*, so werden sich im statistischen Gleichgewicht (1) mehr günstige Moleküle von *A* als solche von *B* vorfinden.

In einem konkreten Fall werden wir also nur dann berechtigt sein, unsere Annahme aufrecht zu erhalten, wenn wir den inneren Mechanismus der betrachteten Moleküle in plausibler Weise zu beschreiben imstande sind. Weiter unten werden wir uns mit dieser Sache ausführlicher zu befassen haben.

Aus obigen Betrachtungen ist zu ersehen, dass die Anwendung des Böesekenschen Borsäureprinzips zur Erforschung der feineren sterischen Konfiguration der Moleküle auf beträchtliche Schwierigkeiten stösst. Ausser von den schon genannten sind diese zu einem nicht geringen Teil mitbedingt von den verwickelten und auch noch nicht völlig übersichtlichen Vorgängen in der Lösung bei der Reaktion mit Borsäure. Konstitutive Einflüsse aller Art können sich hier geltend machen und die Rolle der gesuchten konfigurativen Einflüsse überdecken[1]. Es scheint deshalb sehr erwünscht, die Böesekenschen Betrachtungen auf anderem, unabhängigem Wege zu prüfen. Die Andeutung eines solchen Weges verdanken wir Chr. van Loon. Während seiner schon oben zitierten Untersuchung über die Cyklopentan- und Benzocyklopentandiole suchte er nach einer anderen Reaktion, mit der ein Ringschluss zwischen zwei benachbarten Hydroxylgruppen zu erzielen wäre, in der Erwartung, dass ein solcher ebenso wie die Reaktion mit Borsäure bei den cis-Isomeren leichter stattfinden würde als bei den trans-Isomeren. Er fand sie in der schon früher von Emil Fischer bei anderen Polyhydroxylverbindungen beschriebenen Bildung cyklischer Acetale durch Einwirkung von Aldehyden und Ketonen. Es ergab sich, dass die cis-Isomeren mit 1% Salzsäure enthaltendem Aceton fast quantitativ in eine Acetonverbindung übergeführt werden konnten, während die trans-Isomeren sich diesem Reagens gegenüber völlig indifferent verhielten.

$$\text{cis}\begin{cases}-OH\\-OH\end{cases} + OC(CH_3)_3 \rightleftarrows \begin{cases}-O\\-O\end{cases}\!\!>C(CH_3)_2 + H_2O.$$

[1] Besonders trifft dies zu, nachdem ich es wahrscheinlich machen konnte, dass der Bildung des typisch sauren Didiolborsäurekomplexes die Entstehung einer noch trivalentes Bor enthaltenden Monodiolborsäure vorangeht (Hermans, loc. cit.).

Er gründete auf dieser Reaktion eine Trennungsmethode für die sonst nur schwer zu trennenden Isomerengemische. Die cis-Acetonverbindungen können mit Wasserdampf übergetrieben werden, während die trans-Diole dabei zurückbleiben. Durch Verseifung mit verdünnten Säuren lassen sich darauf die cis-Diole aus ihren Acetonverbindungen zurückgewinnen[1]).

In seiner Dissertation, S. 59, spricht van Loon den Gedanken aus, dass durch ein Studium der Gleichgewichte mit wässerigem Aceton vielleicht ebenfalls etwas zu erfahren sei über die feineren konfigurativen Unterschiede, von denen oben die Rede war, und zwar in einer von weniger Nebenumständen getrübten Weise. Diese Idee ist ohne weiteres klar: Wenn die relative räumliche Stellung der *OH*-Gruppen im Glykolmolekül tatsächlich die Lage des Gleichgewichtes mit den cyklischen Borsäureverbindungen beeinflusst, so ist eine ganz ähnliche Beeinflussung des Gleichgewichtes mit den ebenfalls cyklischen Acetonverbindungen zu erwarten. Diese Erwartung wird von der jetzt vorliegenden Arbeit vollkommen bestätigt. Sie wurde angefangen auf Anregung der Herren Böeseken und van Loon und ich stellte mir darauf zum Ziel, die Reaktion mit Aceton möglichst vollständig und auf möglichst exakter Grundlage zu erforschen.

2. Die Gleichgewichte mit Aceton.

Es handelt sich um das Studium des Gleichgewichtes:

$$\text{Diol} + \text{Aceton} \rightleftarrows \text{Acetonverbindung} + \text{Wasser}. \qquad \text{(a)}$$

Es seien Diole gegeben, in deren Molekülen die *OH*-Gruppen infolge der freien Drehbarkeit um die zwischengelegene *C—C*-Bindung verschiedene Stellungen im Raume relativ zueinander einzunehmen befähigt sind. Aus dem negativen Verhalten der cyklischen trans-Diole dürfen wir schliessen, dass der Ringschluss mit einem Acetonmolekül nur dann erfolgen kann, wenn die Hydroxylgruppen sich in einer dazu günstigen Stellung befinden. Zwischen den günstigen und den ungünstigen Molekülkonfigurationen existiert nun wieder ein statistisches

[1]) Diese Trennungsmethode wurde mit Erfolg auf eine Anzahl anderer cyklischer Glykole angewendet [siehe Derx, loc. cit.; Böeseken und Maan, Ber. **56**, 2409 (1923)]. In einigen Fällen weist sie gewisse Nachteile auf und kann dann bisweilen mit Vorteil ersetzt werden durch eine von mir beschriebene Methode mittels gewisser Borsäureverbindungen (Proc. Acad. Amsterdam **26**, S. 36). Über Umlagerungen, die bisweilen bei der Verseifung der Acetonverbindungen auftreten können, vgl. Hermans, Ber. d. d. chem. Ges. **57**, 824 (1924).

Gleichgewicht (vgl. oben). Der Bruchteil der günstig orientierten Moleküle ist offensichtlich eine Konstante:

$$K_1 = \frac{\text{Konz. der günstigen Diolmol.}}{\text{Konz. aller Diolmol.}} = \frac{[\text{Diol}_g]}{[\text{Diol}]}.$$

Ist Aceton zugegen, so existiert ein zweites Gleichgewicht mit der Konstante:

$$K_2 = \frac{[\text{Acetonverbindung}] \times [\text{Wasser}]}{[\text{Diol}_g] \times [\text{Aceton}]}.$$

Aus dem Produkte von K_1 und K_2 ergibt sich die Konstante K des der Messung zugänglichen Totalgleichgewichtes (a):

$$K = K_1 K_2 = \frac{[\text{Acetonverbindung}] \times [\text{Wasser}]}{[\text{Diol}] \times [\text{Aceton}]}.$$

Die gesuchten sterischen Effekte sind jetzt nur noch in der Konstante K_1 enthalten und etwaige nebensächliche konstitutive Effekte, welche die Reaktion mit Aceton beeinflussen können, häufen sich an in der Konstante K_2[1]).

Messbar ist natürlich nur die Konstante K und es ist nicht möglich, den Absolutwert, der uns am meisten interessierenden Konstante K_1 zu bestimmen. Für einander konstitutiv ähnliche Diole wird aber die Konstante K_2 annähernd gleich gross sein und in diesem Falle haben wir in den Konstanten K ein relatives Mass für die Grössen der Konstanten K_1. Für zwei Diole P und Q gilt dann:

$$\frac{K_P}{K_Q} = \frac{K_{1P}}{K_{1Q}}.$$

Die Gleichheit der Konstanten K_2 wird um so strenger verwirklicht sein, je genauer die Bedingung der konstitutiven Ähnlichkeit erfüllt ist, was besonders bei stereoisomeren Substanzen der Fall sein dürfte.

Ich habe diese Arbeit angefangen mit orientierenden Messungen an einer Reihe verhältnismässig einfach gebauter Glykole, um zu ermitteln, ob tatsächlich ein Zusammenhang zwischen den Acetongleichgewichtskonstanten und der Borsäurebeeinflussung zu erkennen sei. In der Tabelle 1 sind diese Messungen zusammengestellt.

---

[1]) Es kann natürlich die Einführung eines Substituenten in das Diolmolekül an und für sich schon einen Einfluss auf die Gleichgewichtskonstante ausüben, abgesehen von etwaigen durch die Substitution hervorgerufenen Änderung der mittleren relativen Lage der Hydroxylgruppen. Alle solche Einflüsse werden wir als „konstitutiv“ bezeichnen.

Tabelle 1.

Diol	$K_{18°}$	Δ
Glykol	0·14	— 1·0
α-Monochlorhydrin . . .	0·28	+ 7·6
Propan 1,2-Diol	0·44	— 0·7
Glycerin	0·74	+ 11·9
Propan 1,3-Diol	0·026	— 4·0
cis-Cyklopentandiol . . .	> 10	+ 149[2]
cis-Cyklohexandiol . . .	0·16[1]	— 6·2[3]
trans-Cyklohexandiol . .	0·00	— 8·4[3]

$K_{18°}$ ist die Gleichgewichtskonstante, gemessen bei 18° und Δ die Leitfähigkeitserhöhung, welche von $^1/_2$ norm. Diol in einer $^1/_2$ norm. Borsäurelösung hervorgerufen wird (Temperatur 25°). Die letzten Zahlen sind Kohlrausch-Holborn-Einheiten $\times 10^6$. Wir dürfen sie als annäherndes relatives Mass für die Menge des gebildeten charakteristischen Borsäurekomplexes gelten lassen. [Siehe Abschnitt 1, Gleichung (3).] Bei der Messung von K wurden genau abgewogene (wechselnde) Mengen Glykol und Aceton mit ein wenig Schwefelsäure als Katalysator in gut verschliessbaren Gefässen zusammengebracht und in den Thermostaten von 18° eingestellt. Nach Erreichung des Gleichgewichtes wurde in herausgenommenen Proben die Menge des noch frei gebliebenen Acetons durch jodometrische Titration bestimmt[4]). Die Messungen sind also ohne Lösungsmittel ausgeführt worden, da ein indifferentes Medium, in dem alle Komponenten genügend löslich sind, nicht zu finden war. Bekanntlich ist die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes unter solchen Umständen nicht sichergestellt und es kommt den gemessenen K-Werten daher nur eine annähernde Bedeutung zu. In der zweiten der in Fussnote 4 zitierten Abhandlungen sind Gründe angeführt worden, die dafür sprechen, dass die gefundenen Zahlen nichtsdestoweniger für einen qualitativen Vergleich durchaus brauchbar sein dürften. (Siehe auch Fussnote 1.)

[1]) Messungen in verdünnter Lösung (Aceton-Wassermischung als Solvens) nach einer anderen Methode ergaben $K_{18°} = 0{\cdot}16$ und 0·17 (vgl. den experimentellen Teil).

[2]) Van Loon, loc. cit.

[3]) Böeseken und van Giffen, Rec. **39**, 185.

[4]) Die Einzelheiten dieser Messungen wurden veröffentlicht in zwei vorläufigen Mitteilungen: Böeseken und Hermans, Rec. **40**, 526 (1921); **42**, 1104 (1923). Einige der in der letzten dieser beiden Abhandlungen gegebenen Δ-Werte sind infolge eines Rechenfehlers um 1·7—2·1 Einheiten zu niedrig aufgegeben.

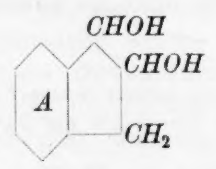
Aus der Tabelle ersehen wir, dass ein unverkennbarer Zusammenhang zwischen den K- und Δ-Werten hervortritt. Ist K kleiner als etwa 0·5, so tritt keine Leitfähigkeitserhöhung auf[1]). Eine Ausnahme bildet das Monochlorhydrin, das eine geringe Leitfähigkeitserhöhung bei verhältnismässig niedrigem K ergibt. Es braucht dies aber nicht Wunder zu nehmen, da die Gegenwart des Chloratoms die konstitutive Ähnlichkeit mit den anderen Glykolen wohl zu gering macht, damit ein Vergleich überhaupt zulässig sei, wäre es nur, weil das negative Chlor die Acidität des Borsäurekomplexes [siehe Abschnitt 1, Gleichung (3)] abnormal erhöhen könnte. Auch das Propan 1,2-Diol fällt als 1,3-Diol eigentlich aus dem Rahmen eines Vergleiches. Der ausserordentlich niedrige K-Wert dürfte uns aber vielleicht anzeigen, dass die 1,3-Acetonverbindungen im allgemeinen viel schwieriger entstehen als die 1,2-Acetonverbindungen. Besonders augenfällig ist das Verhalten des cis-Cyklopentandiols zu dem des cis-Cyklohexandiols, welches sehr zu gunsten der Sachseschen Modelle spricht.

Die Ergebnisse dieser Voruntersuchung ermutigten mich, nach anderen Glykolen zu suchen, deren Eigenschaften eine genauere vergleichende Untersuchung gestatten würden. Ich wählte dazu zwei Gruppen von einander konstitutiv sehr ähnlichen Diolen:

1. cis-1,2-Hydrindendiol (A), cis-1,2-(oder asym.-)Tetrahydronaphthalindiol (B) und cis-2,3-(oder sym.-)Tetrahydronaphthalindiol (C).

2. Die beiden stereoisomeren Hydrobenzoinen (sym. Diphenyläthylenglykolen): $C_6H_5 \,.\, CHOH \,.\, CHOH \,.\, C_6H_5$.

Die Substanzen aus der ersten Gruppe wurden von van Loon und Derx untersucht. Nur die cis-Isomeren verbinden sich mit Aceton, die trans-Isomeren dagegen überhaupt nicht. Erstere beeinflussen in der Reihenfolge A, B, C in abnehmendem Masse die Acidität der Borsäure, während die letzteren sich auch in dieser Beziehung negativ verhalten.



[1]) Die von Rimbach und Ley (Zeitschr. f. physik. Chemie **100**, 393) gefundene Aciditätserhöhung der Borsäure auf Zusatz eines „Propylenglykols" muss wohl auf unreine Präparate oder fehlerhafte Messungen zurückgeführt werden. Die von mir benutzten Substanzen wurden peinlichst auf Reinheit geprüft. (Vgl. Rec. **42**, **1104**.)

$CHOH$

$CHOH$

B

CH_2

CH_2

CH_2

$CHOH$

C

$CHOH$

CH_2

Das Verhalten der Hydrobenzoine zur Borsäure lässt ebenfalls einen deutlichen Unterschied erkennen[1].

Für diese fünf Glykole und ihre Acetonverbindungen wurde nach vielen vergeblichen Versuchen schliesslich eine Bestimmungsmethode ausgearbeitet, die genaue Gleichgewichts- und Geschwindigkeitsmessungen anzustellen gestattete. Alle Messungen wurden ausgeführt mit einer Aceton-Wasser-Mischung bekannter Zusammensetzung als Lösungsmittel. Die Einzelheiten der ziemlich komplizierten Versuchstechnik finden sich in dem experimentellen Teil dieser Arbeit.

In der Tabelle 2 sind einige Messungsergebnisse zusammengestellt. Sie zeigen, dass tatsächlich innerhalb jeder Gruppe der erwartete Zusammenhang zwischen Δ und K existiert. Die Δ-Werte beziehen sich auf 25° und $^1/_2$ norm. Borsäurelösungen, die zugehörigen Glykolkonzentrationen sind jedesmal in der zweiten Spalte angeführt worden. (Die in dieser Tabelle eingeführte Bezeichnung der Glykole mit *A*, *B*, *C*, *D* und *E* werden wir im folgenden beibehalten.)

Aus der letzten Spalte ist zu ersehen, dass auch die Löslichkeit der Diole in Wasser innerhalb jeder Gruppe mit K und Δ parallel geht. Es ist dies nach den heutigen Anschauungen auch plausibel, sobald wir die Unterschiede in K und Δ tatsächlich auf die Stellung der Hydroxylgruppen zurückführen dürfen. Je mehr diese Gruppen

---

[1]) Die beiden Hydrobenzoine sind bis jetzt in der Literatur bekannt als „Hydrobenzoin" und „Isohydrobenzoin". Wir werden hier diese veraltete Bezeichnung verlassen und die folgende Nomenklatur einführen: Das früher schlechthin Hydrobenzoin genannte Isomere (Analogon der Anti-Weinsäure) werden wir *i*-Hydrobenzoin (d. h. intramolekular inaktives Hydrobenzoin) nennen, das früher als „Isohydrobenzoin" bezeichnete (Analogon der Traubensäure) werden wir mit *r*-Hydrobenzoin (d. h. racemisches Hydrobenzoin) andeuten.

sich einander nähern, mit um so grösserer Leichtigkeit wird das Molekül in die Wasserphase gezogen werden können. In guter Übereinstimmung damit ist bis jetzt immer gefunden worden, dass die trans-Diole weniger wasserlöslich sind als die entsprechenden cis-Isomeren.

Tabelle 2.

Diol	Konzentration Mol/Liter	$\Delta \times 10^6$	K	Löslichkeit in 100 g Wasser g
A. Hydrinden	$^1/_7$ $^1/_{10}$ $^1/_{20}$	+ 63 [2] + 43 [2] + 20 [2]	10·7 (18°)	2·4 (25°) [2]
B. 1,2-Hydronaphthalin .	$^9/_{100}$ $^1/_{20}$	+ 7 [3] + 2 [3]	6·49 (18°)	1·86 (17°) [4]
C. 2,3-Hydronaphthalin .	$^1/_{20}$	± 0	3·30 (18°)	1·42 (18°) [4]
D. *i*-Hydrobenzoin . . .	$^1/_7$ [1]	− 1 [1]	0·440 (25°)	0·19 [5]
E. rac. Hydrobenzoin . .	$^1/_7$ [1]	+ 10 [1]	8·56 (25°)	0·25 [5]

Am interessantesten ist das Verhalten der beiden Hydrobenzoine (*D* und *E*). In diesem Falle dürfen wir kaum daran zweifeln, dass die Konstanten K_2 bei beiden Isomeren gleich gross sind. Den enormen Unterschied in den K-Werten können wir sodann auf einen ebenso beträchtlichen Unterschied in den K_1-Werten zurückführen [6].

Wir müssen nun bei den Hydrobenzoinen eine Drehbarkeit der beiden Molekülhälften um die zwischen den OH-Gruppen gelegene $C-C$-Bindung annehmen. Der Unterschied in ihrem Verhalten zur Borsäure und zum Aceton lässt sich dann in einfacher Weise erklären. Unter den möglichen Konfigurationen dieser Moleküle werden diejenigen am meisten bevorzugt sein, welche die geringste potentielle Energie enthalten. Machen wir nun die Annahme, dass die Abstossung zwischen den beiden schweren und elektronenreichen Phenylgruppen, die anderen die Konfiguration des Moleküls beeinflussenden Kräfte weit überwiegt,

[1] Eigene Messung in 72%igem Alkohol. (In Wasser lässt sich nur eine etwa 0·01 molare Lösung erreichen.)

[2] Nach van Loon, loc. cit.

[3] Nach Derx, loc. cit.

[4] Eigene Messung. Die von Derx als annähernd bezeichneten Werte 1·5 und 3·0 geben ein unrichtiges Bild.

[5] Nach Fittig und Amman, Lieb. Ann. **168**, 67 (1873) bei 15°.

[6] Auch die Δ-Werte zeigen einen deutlichen Unterschied. Dieser würde erfahrungsgemäss in wässeriger Lösung noch ausgeprägter sein. (Siehe Fussnote 1.)

so werden diejenigen Konfigurationen beider Isomeren am meisten bevorzugt sein, in denen die Phenylgruppen möglichst weit auseinander gelegen sind. Diese sind in Fig. 3 gezeichnet und zwar in Projektion auf eine Ebene, deren Normale die Richtung der zentralen *C*—*C*-Bindung darstellt. Die Projektionen der beiden zentralen *C*-Atome überdecken einander also im Mittelpunkte der Figur, während die an sie gebundenen Gruppen sich ringsum ausbreiten[1]).

Es ergibt sich nun, dass beim *i*-Hydrobenzoin (*D*) die *OH*-Gruppen viel ungünstiger orientiert sind als beim *r*-Hydrobenzoin (*E*). Die Energie, welche dem Molekül zugeführt werden muss, damit es in die zum Ringschluss günstige Konfiguration übergeht, ist bei *D* sehr viel grösser

Fig. 3.

Fig. 4.

als bei *E*, da in letzterem Falle die Phenylgruppen dazu so nahe möglich aneinander gebracht werden müssen[2]).

(Es ist dies auch ersichtlich aus der Fig. 4, in welcher die Acetonverbindungen von *D* und *E* skizziert sind.) Wir können in dieser Weise

[1]) Die Valenzrichtungen des oberen *C*-Atoms sind ausgezogen, die des unteren gestrichelt dargestellt. Die Drehungsmöglichkeit im Molekül äussert sich also in der Figur als eine Rotation des ausgezogenen gegen das gestrichelte System.

[2]) Das Gewicht dieser Überlegung erhöht sich noch erheblich, wenn man sich vor Augen stellt, dass die Kraft zwischen zwei Atomgruppen wahrscheinlich stärker mit ihrer Entfernung abnimmt als nach dem Quadratgesetz. Sei die Distanz r und die Kraft $\frac{\text{konst.}}{r^n}$, so ist n wahrscheinlich ziemlich gross. Langmuir berechnet für zwei Oktetten von Elektronen $n = 5$. Aus einer exakten Analyse der Kapillar- und Oberflächenerscheinungen ergab sich für die Kräfte zwischen den Molekülen einer Flüssigkeit n noch grösser. (Siehe E. Edser, 4[th] Report on colloidchemistry, London 1922, S. 64 und 91.)

gut erklären, dass die Konstante K_1 von D viel kleiner ist als die von E[1]).

Weniger einfach liegen die Verhältnisse bei den Diolen A, B und C aus der ersten Gruppe. Die hohen K und Δ-Werte des Hydrinden-(oder Benzocyclopentan-)diols (A) lassen sich zwar ebensogut verstehen wie diejenigen des Cyclopentandiols (da cis vic. OH-Gruppen im Kohlenstofffünfring zwangläufig „günstig“ orientiert sein müssen), aber eine plausible Erklärung des Verhaltens der beiden Benzocyklohexandiole (B und C) muss leider vorläufig unterbleiben. Wir wissen gar nicht, welchen Einfluss die Gegenwart des Benzolringes auf die Beweglichkeit und die räumliche Konfiguration des Sachseschen Sechsringes ausübt. Machen wir die einfache Annahme, dass dieser Einfluss lediglich besteht in einer Aufhebung der freien Beweglichkeit bei einer der $C—C$-Bindungen (und das ist wohl die einzige Annahme, die offen steht), so kommen wir in Konflikt mit der Erfahrung. Es würde dann nämlich das Diol C günstiger orientiert sein müssen als das Diol B. Ohne in weitere ungenügend begründete Spekulationen zu treten, sind wir nicht imstande, das Verhalten dieser Diole konfigurativ zu erklären[2]) und wir müssen uns begnügen mit der Feststellung einer vollkommenen Übereinstimmung im Verlauf der K- und Δ-Werte. Es ist wohl wahrscheinlich, dass auch hier die Unterschiede hauptsächlich auf Unterschiede in den Konstanten K_1 zurückgeführt werden müssen.

3. Eingehenderes Studium der Gleichgewichte.

Im vorigen Abschnitt haben wir das verschiedene Verhalten der Hydrobenzoine mit Hilfe eines Molekülbildes auf Energieunterschiede zurückgeführt. In diesem und dem folgenden Abschnitt werden wir versuchen, durch ein genaueres Studium der Reaktion mit Aceton diese Ansicht näher experimentell zu begründen. Wir werden dabei sehen, dass auch die Unterschiede im Verhalten der Diole A, B, und C auf ganz analoge Energiedifferenzen zurückgeführt werden können. (Nur muss in diesem Falle eine mechanische Erklärung mit Hilfe eines Bildes unterbleiben.)

---

[1]) Das verschiedene Verhalten der isomeren Weinsäuren (und einiger ihrer Derivate) zur Borsäure wurde von Böeseken und Coops (Versl. Ak. Amsterdam **29**, 1920) schon in ganz analoger Weise gedeutet durch die Annahme einer Abstossung zwischen den beiden Carboxylgruppen.

[2]) Vgl. hierzu auch Derx, Rec. **41**, 326.

Wir betrachten dazu zuerst die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten. Sind zwei Systeme I und II miteinander in Gleichgewicht, so gilt bekanntlich die Beziehung:

$$\mu_{\mathrm{I}} = \mu_{\mathrm{II}},$$

wo μ die Summe der molaren thermodynamischen Potentiale der Substanzen im System ist. In unserem Falle haben wir also:

$$\mu_{\mathrm{Diol}} + \mu_{\mathrm{Aceton}} = \mu_{\mathrm{Verbindung}} + \mu_{\mathrm{Wasser}}.$$

Die Gleichgewichte wurden gemessen in einem Überschuss einer Aceton-Wasser-Mischung als Lösungsmittel. Die thermodynamischen Potentiale des Acetons und des Wassers sind demnach nur noch reine Temperaturfunktionen, weil ihre Konzentrationen als konstant betrachtet werden können. Die μ der gelösten Substanzen (Diol und Acetonverbindung) können dagegen geschrieben werden in der Gestalt:

$$\mu = \mu_{c=1} + RT \ln C\text{[1]}.$$

$\mu_{c=1}$ ist dann nur noch eine Funktion von der Temperatur T, wenn C die Konzentration der betrachteten Substanz vorstellt. Es wird sodann:

$$\mu_{\mathrm{Diol}_{c=1}} + RT \ln C_D + \mu_{\mathrm{Aceton}} = \mu_{\mathrm{Verb.}_{c=1}} + RT \ln C_V + \mu_{\mathrm{Wasser}}$$

oder

$$\ln \frac{C_V}{C_D} = \frac{\mu_{\mathrm{Diol}_{c=1}} + \mu_{\mathrm{Aceton}} - \mu_{\mathrm{Verb.}_{c=1}} - \mu_{\mathrm{Wasser}}}{RT}.$$

Nun ist bekanntlich $\mu = e - T\eta + pV$ (e = innere Energie, η = Entropie). Für flüssige Systeme dürfen wir jedoch die Terme mit pV vernachlässigen und es ergibt sich:

$$\ln \frac{C_V}{C_D} = \frac{e_{\mathrm{I}} - e_{\mathrm{II}}}{RT} + \frac{\eta_{\mathrm{II}_{c_V=1}} - \eta_{\mathrm{I}_{c_D=1}}}{R}.$$

Die Indizes I und II beziehen sich dabei auf die Substanzen des ersten und des zweiten Gliedes der Reaktionsgleichung. Die Entropiewerte sind natürlich „konzentrationsfrei". (Es sind die Entropien einer molaren Lösung der Verbindung bzw. des Diols im Lösungsmittel.) Ist die Zusammensetzung des Lösungsmittels unveränderlich, so ist das zweite Glied der letzten Gleichung nur noch eine Funktion der Temperatur und bei festgelegtem T haben wir daher:

$$\frac{C_V}{C_D} = K. \qquad (1)$$

[1]) Siehe van der Waals-Kohnstamm, Lehrbuch der Thermodynamik Bd. II, § 21.

Es ist dies der bekannte Ausdruck des Massenwirkungsgesetzes. Bei der Messung waren aber geringe Schwankungen in der Zusammensetzung des Lösungsmittels unumgänglich. Wir dürfen nun nicht ohne weiteres schreiben:

$$\frac{C_V}{C_D} \cdot \frac{C_{\text{Wasser}}}{C_{\text{Aceton}}} = K, \tag{2}$$

da bekanntlich das Massenwirkungsgesetz nur gültig ist, wenn alle Reaktionskomponenten in verdünnter Lösung zugegen sind. Wie ich aber durch besondere Versuche festgestellt habe[1]), ist es in diesem Falle nichtsdestoweniger erlaubt, diesen Ausdruck zu gebrauchen, um von den kleinen Schwankungen im Verhältnis Aceton—Wasser Rechenschaft zu geben. Es ergab sich nämlich, dass bei den kleinen Änderungen, von denen hier die Rede ist, K aus (2) tatsächlich innerhalb der Versuchsfehler als konstant betrachtet werden darf, während K aus (1) sich dafür viel empfindlicher zeigte. Es dürfen daher μ_{Aceton} und μ_{Wasser} bei geringen Konzentrationsschwankungen ebenfalls als logarithmische Funktionen der Konzentration geschrieben werden. Wir finden also schliesslich:

$$\ln K = \ln \frac{C_V}{C_D} \cdot \frac{C_{\text{Wasser}}}{C_{\text{Aceton}}} = \frac{e_{\text{I}} - e_{\text{II}}}{RT} + \frac{\eta_{\text{II}c=1} - \eta_{\text{I}c=1}}{R}. \tag{3}$$

Die Indizes $c = 1$ geben an, dass jetzt die Entropien aller Substanzen „konzentrationsfrei" sind. Unsere Gleichung ist dem bekannten Ausdruck:

$$\ln K = \frac{Q}{RT} + B \tag{3a}$$

gleichwertig, nur beleuchtet sie besser die Bedeutung der Integrationskonstante B. Aus der Erfahrung ergibt sich bekanntlich, dass übermässige Temperaturintervalle

$$e_{\text{I}} - e_{\text{II}} \quad \text{und} \quad \eta_{\text{II}c=1} - \eta_{\text{I}c=1}$$

praktisch konstant bleiben[2]), so dass diese Grössen bestimmt werden können durch Messung von K bei zwei Temperaturen. Weiter unten sind die Ergebnisse dieser Messungen in der Tabelle 3 zusammengestellt. (Die Reaktionen I→II sind exotherm.)

Wir spalten nunmehr die Konstante K wieder nach Abschnitt 2 in K_1 und K_2 und bekommen dann:

$$\ln K_1 = \frac{e_D - e'}{RT} + \frac{\eta'_{c=1} - \eta_{Dc=1}}{R} \tag{4}$$

[1]) Siehe den experimentellen Teil dieser Arbeit, S. 372.

[2]) Scheffer, Versl. Kon. Acad. v. Wet. **21**, 1134.

und

$$\ln K_2 = \frac{e'_{I} - e_{II}}{RT} + \frac{\eta_{II\,c=1} - \eta'_{I\,c=1}}{R}. \tag{5}$$

Der Akzent bezieht sich auf „günstig“ orientierte Diolmoleküle. Bei konstitutiv ähnlichen Diolen dürfen wir die Grössen mit dem Index 2 wieder als ungefähr gleich gross annehmen. Die innerhalb jeder Diolgruppe gefundenen Differenzen der Konstanten K können wir dann hauptsächlich auf Differenzen in den Grössen K_1 mit den darin enthaltenen Energie- und Entropiedifferenzen zurückführen.

Untersuchen wir jetzt die Bedeutung der Konstante K_1 in ihrem Zusammenhang mit dem Molekularmechanismus. Es seien N Moleküle einer Substanz in verdünnter Lösung betrachtet. Die relative Lagerung der Atome im Molekül seien gegeben durch gewisse Koordinaten $x, y, z \ldots$ usw. auf einem mit dem Molekül festverbundenen Koordinatensystem. Die Lagerung gewisser Atomgruppen sei innerhalb gewisser Grenzen veränderlich und in jeder Konfiguration enthalte das Molekül eine potentielle Energie $\psi = f\,(x, y, z \ldots)$.

Nach dem Maxwell-Boltzmannschen Verteilungssatz ist dann die Anzahl Moleküle dN, deren Konfigurationen gerade innerhalb der Grenzen x und $x + dx$, y und $y + dy \ldots$ gelegen sind:

$$dN = Ce^{-\frac{f(x,\,y,\,z,\,\ldots)}{kT}}\,dx \cdot dy \cdot dz \ldots \tag{6}$$

Darin ist k die Gaskonstante pro Molekül und C eine Konstante, die bestimmt wird von der Bedingung, dass bei Integration über alle möglichen Zustände $\int dN = N$ sein soll. Es ist also:

$$N = C\iiint \ldots e^{-\frac{f(x,\,y,\,z,\,\ldots)}{kT}}\,dx \cdot dy \cdot dz \ldots \tag{7}$$

Setzen wir nun das Integral gleich J, so wird

$$dN = \frac{N}{J}\,e^{-\frac{f(x,\,y,\,z,\,\ldots)}{kT}}\,dx \cdot dy \cdot dz \ldots \tag{8}$$

Es sei nun gegeben, dass ein Molekül nur dann mit einer gewissen anderen Substanz reagieren kann, wenn die Konfiguration der Atome eine ganz bestimmte ist und zwar wenn ihre Koordinaten gerade zwischen den Grenzen x und $x + dx$, y und $y + dy \ldots$ gelegen sind, wo $x, y \ldots$ jetzt bestimmte Werte darstellen.

Die Anzahl Moleküle, die in jedem Augenblick reaktionsfähig sind, wird sodann gegeben von der Gleichung (8)[1].

[1] Sind die Grenzen der günstigen Konfiguration weiter auseinander gelegen, so braucht man den gleichen Ausdruck nur über diesen Gebieten zu integrieren.

Denken wir uns nun gleiche Mengen zweier einander sehr ähnlicher Molekülarten (anzudeuten mit den Indizes 1 und 2), die beide unter solchen Bedingungen mit einer dritten Substanz reagieren können, so verhalten sich die Anzahlen der reaktionsfähigen (oder „gerichteten") Moleküle wie:

$$\frac{dN_1}{dN_2} = \frac{J_2}{J_1}\cdot\frac{e^{-\frac{f_1(x_1,\,y_1,\,z_1\ldots)}{kT}}}{e^{-\frac{f_2(x_2,\,y_2,\,z_2\ldots)}{kT}}}\cdot\frac{dx_1\cdot dy_1\cdot dz_1\ldots}{dx_2\cdot dy_2\cdot dz_2\ldots} \qquad (9$$

Im Falle der Reaktion zweier Diole mit Aceton ist (9) gleich dem Verhältnis der Konstanten K_1 dieser Diole, da kraft Definierung

$$K_1 = \frac{dN}{N}$$

ist (siehe Abschnitt 2). Bei konstitutiv sehr ähnlichen Diolen dürfen wir den dritten Term des zweiten Gliedes der Gleichung (9) gleich eins setzen[1]). Es wird sodann

$$\frac{K_{11}}{K_{12}} = \frac{J_2}{J_1}\cdot\frac{e^{-\frac{\psi_1'}{kT}}}{e^{-\frac{\psi_2'}{kT}}}, \qquad (9a)$$

wo ψ_1' und ψ_2' die potentiellen Energien der reaktionsfähigen Moleküle vorstellen. Durch logarithmische Differentiation nach der Temperatur entsteht:

$$\frac{d\ln\frac{K_{11}}{K_{12}}}{dT} = \frac{d\ln J_2}{dT} - \frac{d\ln J_1}{dT} + \frac{\psi_1'}{kT^2} - \frac{\psi_2'}{kT^2},$$

denn ψ_1' und ψ_2' sind in unserem Bilde keine Funktionen von T. Nun ist

$$\frac{d\ln J_1}{dT} = \frac{\iiint\ldots\frac{\psi_1}{kT^2}e^{-\frac{\psi_1}{kT}}dx_1\cdot dy_1\cdot dz_1\ldots}{\iiint\ldots e^{-\frac{\psi_1}{kT}}dx_1\cdot dy_1\cdot dz_1\ldots} = \frac{\overline{\psi_1}}{kT^2},$$

wo $\overline{\psi_1}$ die mittlere potentielle Energie der Moleküle des Diols 1 darstellt. Ebenso wird:

$$\frac{d\ln J_2}{dT} = \frac{\overline{\psi_2}}{kT^2}.$$

[1]) Bei den Hydrobenzoinen könnte man z. B. die Konfigurationen beschreiben mit einer Koordinate α, nämlich die Drehungswinkel um die zentrale $C-C$-Bindung. Die günstigen Konfigurationen beider Isomeren werden dann wohl innerhalb gleichweit auseinander liegender Grenzen α und $\alpha + \varDelta\alpha$ gelegen sein. Oder $\varDelta\alpha_1 = \varDelta\alpha_2$. Wir bemerken noch, dass die Räume dx, dy, dz mit den „kritischen Räumen" Boltzmanns vergleichbar sind.

und wir finden:

$$\frac{d \ln \frac{K_{11}}{K_{12}}}{dT} = \frac{\overline{\psi_2} - \overline{\psi_1} + \psi_1' - \psi_2'}{kT^2}.$$

Durch Integration ergibt sich schliesslich:

$$\ln K_{11} - \ln K_{12} = -\frac{\psi_1' - \overline{\psi_1}}{kT} + \frac{\psi_2' - \overline{\psi_2}}{kT} + C. \tag{10}$$

Wie wir schon vorher zeigten [Gleichung (4)], darf K_1 auch geschrieben werden in der Gestalt

$$\ln K_1 = \frac{q_1}{RT} + B_1,$$

wo B_1 eine relative Entropiedifferenz vorstellt. Es ist daher auch:

$$\ln K_{11} - \ln K_{12} = \frac{q_{11}}{RT} - \frac{q_{12}}{RT} + B_{11} - B_{12}. \tag{11}$$

Die Gleichungen (10) und (11) sind nun einander identisch gleich. Die Bedeutung der Energiegrössen q_1 ersehen wir aus (10). Bezeichnen wir mit ε die „Richtungsenergie" eines Diols, d. h. die Energie, welche einem Molekül in der mittleren Konfiguration zugeführt werden muss, damit es in die „günstige" Konfiguration übergeht, so ist $\varepsilon = -q_1$. Die Gleichung (11) können wir dann schreiben in der Gestalt:

$$\ln K_{11} - \ln K_{12} = -\frac{\varepsilon_1}{RT} + \frac{\varepsilon_2}{RT} + B_{11} - B_{12}. \tag{12}$$

[Die Integrationskonstante C aus (10) hat also die Bedeutung einer Differenz zweier Entropiegrössen.] Der Messung zugänglich sind natürlich nur die Konstanten K aus (3) und (3a) mit den darin enthaltenen Energie- und Entropiegrössen. Da wir aber, wie mehrfach betont worden ist, beim Vergleich konstitutiv ähnlicher Diole die Grössen mit dem Index 2 [Gleichung (5)] als gleich gross annehmen dürfen, so können wir die gefundenen Unterschiede in den Q- und B-Werten aus Gleichung (3a) auf solche in den entsprechenden Grössen mit dem Index 1 aus (4) zurückführen.

In der Tabelle 3 sind die sich aus den Messungen ergebenden Q- und B-Werte zusammengestellt.

Es ergibt sich also, dass die Reaktion Diol $\rightarrow$ Acetonverbindung exotherm ist. Aus unseren theoretischen Überlegungen ergibt sich, dass die Wärmetonung dieser Reaktion um so kleiner sein muss, je nachdem die Richtungsenergie ε des betreffenden Diols grösser ist. Bei den Hydrobenzoinen ist $Q_E > Q_D$ und also $\varepsilon_E < \varepsilon_D$. Es ist dies

Tabelle 3.

Diol	Reaktionswärme Q (cal.)	Entropiefaktor B
A. Hydrindendiol	5450 ± 43	$-6{\cdot}99 \pm 0{\cdot}08$
B. As. Hydronaphthalindiol	4978 ± 42	$-6{\cdot}69 \pm 0{\cdot}08$
C. Sym. Hydronaphthalindiol . . .	4503 ± 80	$-6{\cdot}54 \pm 0{\cdot}14$
D. *i*-Hydrobenzoin	3738 ± 124	$-7{\cdot}09 \pm 0{\cdot}22$
E. *r*-Hydrobenzoin	5145 ± 146	$-6{\cdot}49 \pm 0{\cdot}26$

in guter Übereinstimmung mit unserem Bilde aus Abschnitt 2, nach dem zu erwarten wäre, dass die Richtungsenergie des *i*-Hydrobenzoins beträchtlich grösser sei als die des *r*-Hydrobenzoins. Der Tabelle ist

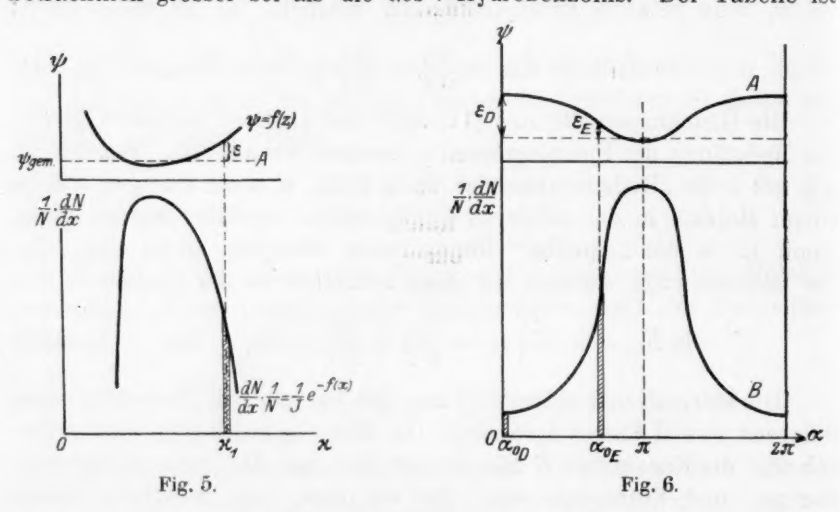


Fig. 5. Fig. 6.

auch zu entnehmen, dass die Unterschiede im Verhalten dieser beiden Isomeren bei dem Ringschluss der Hauptsache nach von Energieunterschieden bestimmt werden, während die Entropieunterschiede von untergeordneter Bedeutung sind.

Untersuchen wir jetzt, welche Rolle den Entropiegrössen in unserem Bilde zukommt. Es sei eine Molekülart gegeben, deren Mechanismus wir uns der Einfachheit halber so denken, dass die verschiedenen Molekülkonfigurationen bloss von einer Koordinate x beschrieben werden können, welche alle Werte von 0 bis ∞ annehmen könne. Wir können sodann die potentielle Energie ψ der Konfigurationen graphisch darstellen als eine Funktion von x (Fig. 5A). Es lässt sich dann eine zweite Kurve konstruieren (Fig. 5B), die den Wert

$$\frac{1}{N} \cdot \frac{dN}{dx} = \frac{1}{J} e^{-\frac{f(x)}{kT}}$$

[siehe (8)] als Funktion von x darstellt.

Der Inhalt eines elementaren Flächenstreifens bei x_1 von der Breite dx ist demnach gleich

$$\frac{1}{N} \cdot \frac{dN}{dx} \cdot dx = \frac{dN}{N},$$

d. h. der Inhalt des Streifens ist ein Mass für den Bruchteil der Moleküle, deren Konfigurationen zwischen den Grenzen x_1 und $x_1 + dx$ gelegen sind. Seien dies gerade die reaktiven Konfigurationen, so stellt der Streifen die Anzahl reaktiver Moleküle vor. Die Bedeutung der Richtungsenergie ε geht aus Fig. 5A hervor ($\psi_{\text{gem.}}$ = die mittlere potentielle Energie)[1].

Im Falle der Hydrobenzoinen haben wir folgendes einfaches Bild entworfen:

1. Die verschiedenen Konfigurationen entstehen nur infolge einer Drehbarkeit um die zentralen C — C-Bindung, während andere intramolekulare Bewegungen unmerklich gering sind oder keinen Einfluss auf unsere Betrachtungen ausüben.

2. Der Zustand wird praktisch nur bestimmt von der Abstossung zwischen den Phenylgruppen.

Die Konfigurationen der Hydrobenzoine lassen sich somit beschreiben mittels eines Drehungswinkels α als einziger Koordinate. Diese kann alle Werte zwischen 0 und 2π haben. Es sei α gleich Null, wenn in der Projektionsfigur 3 (siehe oben) die Phenylgruppen gerade übereinander fallen. In dieser Konfiguration ist also ψ ein Maximum, während sie ein Minimum ist für $\alpha = \pi$. Fig. 6 gibt eine graphische Darstellung dieses Falles nach dem Vorbilde der Fig. 5. In unserem einfachen Bilde gelten beide Kurven aus Fig. 6 für beide Isomeren und gerade diese nämliche Gestalt der Kurven bedeutet, dass eine Entropiedifferenz bei den Messungen theoretisch nicht zu erwarten wäre. Es ist dies am leichtesten ersichtlich aus Gleichung (9a). Die Integrale J_1 und J_2, welche die Entropiegrössen enthalten, werden in diesem Falle einander gleich, sodass ein Unterschied in den Konstanten K_1 nur noch von Energiegrössen bestimmt werden kann. In Wirklich-

[1]) Die Kurve B hat ein Maximum an der gleichen Stelle, wo die Kurve A ein Minimum aufweist. Die meisten Moleküle werden deshalb ein x haben in der Nähe des Zustandes minimaler potentieller Energie, so dass der mittlere ψ-Wert wenig vom Minimumwert entfernt sein wird. Besonders wird dies noch dadurch verstärkt werden dass die Kurve B meistens einen steileren Verlauf hat wie die Kurve A.

keit wurde, wie wir sahen, eine zwar merkliche, aber den Energiedifferenzen untergeordnete Entropiedifferenz gefunden. Eine genauere Übereinstimmung mit unserem einfachen Bilde wäre auch kaum zu erwarten, schon weil die Kräfte, welche die anderen Atomgruppen aufeinander ausüben, und die den Kurven eine etwas verschiedene Gestalt erteilen dürften, vernachlässigt wurden.

Die schraffierten Streifen in der Fig. 6 stellen die Bruchteile der günstig orientierten Moleküle von den beiden Isomeren D und E vor. Ihre Koordinatenwerte α_0 liegen bzw. in der Nähe von 0 und $\frac{2}{3}\pi$ (120°) (vgl. Fig. 3).

Was die Diolen A, B und C betrifft, so ersehen wir aus der Tabelle 3, dass auch hier die Energiedifferenzen die Hauptrolle spielen. Wir fanden $Q_A > Q_B > Q_C$ und so wäre auch hier zu schliessen:

$$\varepsilon_A < \varepsilon_B < \varepsilon_C$$ [1].

Wollte man bei diesen Molekülen einen analogen Mechanismus annehmen wie bei den Hydrobenzoinen, so wäre auch in diesem Falle zu schliessen, dass die mittlere Orientierung der OH-Gruppen in der Reihenfolge A-B-C ungünstiger wird. Es mangelt uns aber für diese Diole an einem zuverlässigen Bilde und ohne ein solches sind Schlüsse über die relativen Konfigurationen derselben auf Grund von vergleichenden Gleichgewichtsmessungen nicht gerechtfertigt. Das Gleiche gilt natürlich in verstärktem Masse bei der Anwendung des Borsäureprinzips. Es ist dies aber bis jetzt nicht streng im Auge behalten worden[2].

Fig. 7.

Die Fig. 7 zeigt besonders augenfällig, dass bei einer verschiedenen Gestalt der Verteilungskurven zweier Diole 1 und 2 die Gefahr von Fehlschlüssen besteht. Das Diol 2 hat hier den grösseren Bruchteil günstig orientierter Moleküle, obgleich seine günstige Konfiguration am weitesten von der mittleren Konfiguration entfernt ist ($\alpha_2 > \alpha_1$). Man würde hier also $K_{12} > K_{11}$ und somit $\varepsilon_2 < \varepsilon_1$ finden.

[1] Die Gleichsetzung der Grössen mit dem Index 2 wird auch hier in erster Annäherung wohl erlaubt sein.

[2] Bei vielen der von Böeseken und seinen Schülern gemachten Anwendungen dieses Prinzipes waren aber tatsächlich die hier gestellten Bedingungen (konstitutive Ähnlichkeit, Verfügung über ein plausibles Bild des inneren Molekülmechanismus) erfüllt.

Obgleich wir davon überzeugt sein dürfen, dass die in dieser Arbeit studierten Erscheinungen in beträchtlichem Masse von den gesuchten typischen sterischen Effekten beeinflusst werden, so sehen wir doch, dass sich dem Studium dieser sterischen Effekte im allgemeinen grosse Schwierigkeiten in den Weg stellen. Nur mit Hilfe von schon auf anderem Wege errungenen Vorstellungen über Bau und Mechanismus der Moleküle ist es in gewissen günstig gewählten Fällen möglich, etwas über die feineren Konfigurationsunterschiede und die intramolekularen Kräfte zu erfahren. Vielleicht wird aber einmal (voraussichtlich erst in weiter Zukunft) eine genauere Kenntnis dieser feineren Konfigurationsunterschiede von Wichtigkeit sein für das Verständnis gewisser biochemischer Erscheinungen. Im fein abgestimmten Chemismus der lebenden Substanz werden ohne Zweifel die Einflüsse von konfigurativen Unterschieden der hier betrachteten Art eine wichtige Rolle spielen können.

4. Die Reaktionsgeschwindigkeiten.

Aus den Ergebnissen der ebenfalls bei zwei Temperaturen ausgeführten Geschwindigkeitsmessungen lässt sich noch eine Stütze für die vorher gewonnenen Ansichten erbringen.

Die Geschwindigkeitskonstanten der beiden Teilreaktionen des Gleichgewichtes können bekanntlich ermittelt werden aus der Gleichgewichtskonstante und der Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht einstellt (vgl. den experimentellen Teil dieser Arbeit). Die Messungen wurden wieder in einem Überschuss einer Aceton-Wasser-Mischung als Lösungsmittel ausgeführt, und wir haben somit mit zwei pseudo-monomolekularen Reaktionen zu tun:

$$\text{Diol} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \text{Acetonverbindung.}$$

Nach **Arrhenius** lässt sich die Temperaturabhängigkeit der Reaktionskonstante k darstellen in einer Formel von der Gestalt:

$$\ln k = -\frac{J}{RT} + b\,,$$

wo J die Energiemenge ist, die den inaktiven Molekülen zugeführt werden muss, damit sie in die aktiven übergehen, und b eine Konstante. Später wurden die von **Marcelin**, **Scheffer**[1]), **Mac C. Lewis**

[1]) Ich weise hier darauf hin, dass die gleichzeitig mit der berühmten Abhandlung von **Marcelin** erschienene Theorie von **Scheffer** [Proc. Acad. Amsterdam **17**, 1109 und 1118 (1913); vgl. **Kohnstamm** und **Scheffer**, Proc. Acad. Amsterdam **15**,

und anderen ähnliche Ausdrücke abgeleitet. Nach allen moderneren Auffassungen müssen also die Moleküle, damit sie reagieren, zuerst einen Zustand höherer Energie erreichen, die für zwei einander entgegengesetzte Reaktionen natürlich die Gleiche ist. Die Differenz J zwischen der Energie dieses Zwischenzustandes und der mittleren Energie des Anfangszustandes wird nach Marcelin als kritisches Inkrement bezeichnet.

Der kritische Zwischenzustand wird wahrscheinlich nicht identisch sein mit dem oben von uns eingeführten Zwischenzustand der „gerichteten“ Moleküle. Ein in obigem Sinne gerichtetes (günstig orientiertes) Molekül wird wohl noch eine weitere Aktivierung brauchen, bevor es beim Zusammentreffen mit einem Acetonmolekül reagiert. Die von uns eingeführte Richtungsenergie ε muss aber offenbar als ein Unterteil des kritischen Inkrementes J aufgefasst werden:

$$J = \varepsilon + i.$$

Die Richtungsenergie könnten wir daher als das „sterische Inkrement“ der Reaktion bezeichnen.

Das verschiedene Verhalten unserer Substanzen haben wir in den Abschnitten 2 und 3 lediglich auf verschiedene Umstände im ersten Reaktionsstadium (dem Stadium der sterischen Aktivierung) zurückzuführen gesucht. Waren unsere Betrachtungen richtig, so soll sich das auch in den Reaktionsgeschwindigkeiten äussern müssen.

---

789 (1911)] unbegreiflicherweise unbeachtet geblieben ist, während sie wegen ihrer Allgemeinheit und Exaktheit ebenso wie die Theorie von Marcelin von bleibendem Werte ist. Sie geht selbst noch weiter als diese, da in ihr auch die Bedeutung der Grösse b (die bei Marcelin nur als Integrationskonstante hinzutritt) beleuchtet wird. Neuerdings wurde von van Thiel in diesem Laboratorium die Überlegenheit der Schefferschen Theorie dargetan. Nach Marcelin, Mc. C. Lewis und anderen soll ein Katalysator eine Reaktion beschleunigen, indem er das kritische Inkrement herabsetzt und also den Temperaturkoeffizient erniedrigt. Auch Trautz kommt zu dieser Auffassung. Nach Scheffer ist es aber ebensogut möglich, dass die katalysierte Reaktion ein höheres Energieinkrement aufweist, welches aber durch eine gleichzeitige Vergrösserung des b-Wertes überkompensiert wird. Die Konstante b enthält nach Scheffer die Entropiegrössen und hängt zusammen mit räumlichen Eigenschaften der Moleküle, wie z. B. die Wahrscheinlichkeit erfolgreicher Zusammenstösse. Van Thiel [Proc. Acad. Amsterdam **25**, 199 (1921)] **fand nun tatsächlich einige Reaktionen, deren Inkremente von gewissen positiven Katalysatoren erhöht wurden.** Zugleich wurde dabei aber der b-Wert von der katalysierten Reaktion so sehr vergrössert, dass doch noch eine Beschleunigung auftritt. Diese soll somit auf richtende und dadurch die Wahrscheinlichkeit erfolgreicher Stösse vermehrende Wirkungen des Katalysators zurückgeführt werden.

Es ist damit die Überlegenheit der Schefferschen Theorie erwiesen worden.

In unserem einfachen Bilde haben wir alle Ereignisse nach dem Abschluss des Stadiums sterischer Aktivierung innerhalb jeder Diolgruppe bei jedem Diol als identisch angenommen. Es sollten daher ebenfalls innerhalb jeder Gruppe die Geschwindigkeitskonstanten k_2 den gleichen Wert haben, indem die Konstanten k_1 verschieden sind[1].

Betrachten wir die in der Tabelle 4 zusammengestellten Geschwindigkeitskonstanten, so sehen wir, dass diese Bedingung zwar nicht genau, aber doch sicher der Hauptsache nach erfüllt ist. Die Unterschiede in den Konstanten k_1 sind von einer höheren Grössenordnung als die in den Konstanten k_2. Auch das kritische Inkrement J der ersten Reaktion ist (in Übereinstimmung mit dem was sich aus unserem Bilde ergibt) grösser, je nachdem wir dem entsprechenden Diol eine grössere Richtungsenergie ε zugesprochen haben (siehe Tabelle 5). In der Tabelle 6 sind schliesslich die Temperaturkoeffizienten der k-Werte (für 10° Intervall) gegeben.

Es zeigen aber unsere Resultate gleichfalls deutlich die Lücken unseres einfachen Bildes. Selbst bei einander sehr ähnlichen Diolen wie den Hydrobenzoinen ist offenbar die Annahme eines identischen Verlaufes aller nach dem Stadium der sterischen Aktivierung erfolgenden Ereignisse nicht streng erlaubt.

Tabelle 4.

Geschwindigkeitskonstanten ($t = 1$ Stunde).

Diol	$T = 297.90°$		$T = 317.50°$	
	k_1	k_2	k_1	k_2
Hydrinden	0.0138	0.00160	0.0736	0.0150
As. Hydronaphthalin	0.00644	0.00122	0.0396	0.0125
Sym. Hydronaphthalin	0.00144	0.000522	0.0123	0.00712
	$T = 298.00°$		$T = 317.50°$	
i-Hydrobenzoin	0.00263	0.00598	0.0212	0.0793
r-Hydrobenzoin	0.0230	0.00269	0.130	0.0304

[1]) Es ist dabei angenommen, dass es keinen Unterschied gibt in der Wechselwirkung der verglichenen Diole mit dem (immer in genau gleicher Konzentration angewendeten) Katalysator.

Tabelle 5.

Inkrement J und Entropiefaktor b der beiden Teilreaktionen ($t = 1$ Stunde).

Diol	Bildung der Acetonverbindung		Zersetzung der Acetonverbindung	
	J	b	J	b
Hydrinden	— 16100	22·7	— 21600	29·7
As. Hydronaphthalin	— 17500	24·3	— 22500	31·0
Sym. Hydronaphthalin	— 20600	28·1	— 25100	34·6
i-Hydrobenzoin	— 20200	27·9	— 23900	35·0
r-Hydrobenzoin	— 16700	24·3	— 21900	30·8

Tabelle 6.

Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeit $\left(\frac{k_{35}}{k_{25}}\right)$.

Diol	k_1	k_2
Hydrinden	2·23	2·90
As. Hydronaphthalin	2·36	3·06
Sym. Hydronaphthalin	2·76	3·49
i-Hydrobenzoin	2·69	3·27
r-Hydrobenzoin	2·26	2·94

Wir bemerken übrigens noch folgendes:

Bei den Diolen A, B und C finden wir bei einem grösseren k_1 auch immer ein grösseres k_2, während bei den Hydrobenzoinen das Umgekehrte der Fall ist. Die Bildung der Acetonverbindung erfolgt beim *r*-Hydrobenzoin etwa 9mal so schnell wie beim *i*-Hydrobenzoin, während die Zersetzung der *r*-Acetonverbindung etwa 2mal so langsam geht wie beim Isomeren (letzteres könnte vielleicht der Tatsache zugeschrieben werden, dass in der *i*-Acetonverbindung die Phenylgruppen sehr nahe aneinander liegen). Auch darin sehe ich eine Andeutung, dass die Molekülmechanismen in der Gruppe A, B, C von einer anderen Art sind als bei D und E.

Es dürften unsere Ergebnisse noch zeigen, dass die Aktivierungsenergie chemischer Reaktionen eine komplexe Natur haben kann. In vielen neueren auf der Quantentheorie basierten Theorien der chemischen Reaktion wird gewöhnlich nicht mit dieser Möglichkeit gerechnet.

Experimenteller Teil.

1. Darstellung der reinen Substanzen.

a) Cis-Hydrindendiol. Aus gereinigtem Inden des Handels wurde nach Pope und Read[1]) Indenoxydbromid und aus diesem Indenoxyd dargestellt. Gestützt auf Erfahrungen Chr. van Loons, der die Hydratation des Oxydes in verschiedenen Medien studiert hat, liess ich das Oxyd mit einer essigsauren Aceton-Wasser-Mischung bei Zimmertemperatur stehen. Es bildet sich dabei ein Gemisch von cis- und trans-Hydrindeniol[2]) (im ungefähren Verhältnis 2 : 1) indem ersteres teilweise als Acetonverbindung anwesend ist.

Aus diesem Reaktionsprodukt wurde auch das noch frei gebliebene cis-Diol in die Acetonverbindung übergeführt, durch Dampfdestillation vom trans-Diol getrennt und nach Umkristallisieren aus verdünntem Aceton die Acetonverbindung rein erhalten (Schmelzpunkt 71·0°).

Reines, trans-freies cis-Diol lässt sich aus der Acetonverbindung nur schwierig darstellen, weil bei der Verseifung des letzteren eine teilweise Umlagerung des cis-Diols in der trans-Isomere stattfinden kann[3]). Ich habe es deshalb vorgezogen, das für die Messungen zu verwendende freie cis-Diol durch Oxydation von Inden mit Kaliumpermanganat darzustellen. Diese gibt unerwartet gute Ausbeuten beim Arbeiten in alkoholischer[4]) Lösung bei — 50° bis — 40°, und zwar 45 bis 55 % der Theorie. Aus vielen (unter Mitarbeit der Frau Prof. Verkade ausgeführten) Versuchen ergab sich folgende Arbeitsweise als die günstigste:

Ein Becherglas von 1½ Liter wurde in ein gut wärmeisoliertes Gefäss mit Ligroin gestellt. Aus einem Dewargefässe konnte mittels einer Hebervorrichtung und Pressluft

1) Journ. Chem. Soc. **101**. 758 (1912).

2) Im Gegensatz zu der immer noch in der Literatur hartnäckig verbreiteten Meinung, dass bei der Hydratation der zyklischen Oxyde nur cis-Glykole entstehen, hat van Loon mittels absoluter Konfigurationsbestimmungen gezeigt, dass dabei im allgemeinen ausschliesslich die trans-Isomeren gebildet werden. Nur in vereinzelten Fällen, wie z. B. beim Indenoxyd, entsteht bei der Hydratation in saurer Lösung ein Gemisch beider Isomeren (loc. cit.).

3) Siehe P. H. Hermans, Ber. d. d. chem. Ges. **57**, 824 (1924). Beim Kochen mit verdünnten wässerigen Säuren stellt sich in der Lösung ein Gleichgewicht zwischen den Isomeren ein.

4) Es zeigte sich in diesem Falle vorteilhaft, Äthylalkohol statt wie üblich Methylalkohol zu verwenden. Bei der niedrigen Temperatur wird der Alkohol viel langsamer angegriffen wie das Inden, aber doch noch genügend schnell, um eine Weiteroxydation des gebildeten Glykols zu verhindern. Der Alkohol übt also eine Art Pufferwirkung aus, die der Ausbeute zugute kommt.

nach Bedarf flüssige Luft in das gut gerührte Ligroin geblasen werden[1]. In dem inneren Gefäss wurde eine Lösung von 0·1 Mol Inden in 500 ccm 90%igem Alkohol gebracht. Sobald die Temperatur auf — 50° gesunken war, wurde unter intensivem, mechanischem Rühren langsam das doppelte der theoretischen Menge einer 4%igen $KMnO_4$-Lösung, die 5% $MgSO_4$ enthielt, zufliessen gelassen. Während der ganzen Operation (die etwa 1½ bis 2 Stunden dauern soll) wurde ein langsamer CO_2-Strom in die Flüssigkeit eingeleitet und die Temperatur derselben zwischen — 50° und — 40° gehalten. Schliesslich wurde die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert, das gebildete Braunstein abfiltriert und das Filtrat mit Chloroform extrahiert[2].

In völlig gleicher Weise wurde aus dem asym. Dihydronaphthalin das cis-1,2-Tetrahydronaphthalindiol mit ebenso vorzüglicher Ausbeute dargestellt[3].

Bei diesen Reaktionen werden ausschliesslich die cis-Diole gebildet. Beim Inden konnte ich durch quantitatives Aufarbeiten der Mutterlaugen einer grösseren Reihe von Versuchen, nur eine äusserst geringe Menge (weniger als 0·2 %) des trans-Isomeren auffinden[4].

b) Asym. cis-Tetrahydronaphthalindiol. Die Darstellung des Diols ist schon oben beschrieben worden. Auf die Darstellung der flüssigen, schwer zu reinigenden Acetonverbindung habe ich verzichtet[5].

c) Sym. cis-Tetrahydronaphthalindiol. Aus Naphthalin wurde durch Hydrierung mit Natrium und Alkohol sym. Dihydronaphthalin bereitet, das nach Sand und Genssler über seiner Quecksilberacetatverbindung gereinigt wurde. Aus dem Dibromid dieses Kohlenwasserstoffes liess sich nach Leroux[6] durch Behandlung mit Silberacetat und Verseifung des erhaltenen Diacetates ein Gemisch von den isomeren Diolen darstellen. Alles darin enthaltene cis-Diol wurde darauf in die Acetonverbindung übergeführt (Schmelzpunkt 78°)[7]. Auch hier lässt sich reines cis-Diol nicht ohne grössere Schwierigkeiten durch

---

[1] Das Heberrohr war mit einem versilberten Vakuummantel versehen.

[2] Eine Beschreibung der verwendeten Extraktionsapparate erfolgt weiter unten (Fig. 9).

[3] Nur soll hier wegen der grösseren Empfindlichkeit dieses Diols gegen Oxydation der Braunstein vor dem Abdestillieren des Alkohols entfernt werden.

[4] Das Auffinden einer, sei es noch so geringen Menge des trans-Diols unter dem Reaktionsprodukt dürfte aber von prinzipieller Bedeutung sein. Es wird jeweils mit der Möglichkeit gerechnet werden müssen, dass bei der Wagnerschen Reaktion neben der erwarteten „cis"-Addition einmal „trans"-Addition gefunden werden kann.

[5] Vgl. Derx, Rec. **41**, 339.

[6] Ann. de Chim. et de Phys. [8], **21**, 513 (1910).

[7] Um grösseren Verlusten vorzubeugen, soll 6 g der Acetonverbindung aus einer Mischung von 25 ccm Aceton und 16 ccm Wasser umkristallisiert werden. Bei der Trennung vom trans-Diol durch Dampfdestillation soll ein zweiter Kolben mit reinem Wasser vorgeschaltet werden, weil sonst etwas trans-Diol mit übergeht.

Verseifen der Acetonverbindung erhalten (vgl. Fussnote 3, S. 365). Ich habe daher bei den Messungen nur die Acetonverbindung verwendet[1]). Leroux und Derx haben aus gleichen Gründen denn auch nie reines cis-Diol in den Händen gehabt, und der von ihnen gegebene Schmelzpunkt 120° ist zu niedrig. Für etwas reines cis-Diol, das ich aus den Rückständen der Gleichgewichtsmessungen erhielt, fand ich den Schmelzpunkt 122·0° bis 122·4°.

d) *i*-Hydrobenzoin. Das gewöhnliche „Hydrobenzoin" wurde erhalten durch Reduktion von Benzoin mit *Na*-Amalgam nach Zincke und Breuer[2]). Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Wasser bekommt man es leicht rein und frei vom Isomeren (Schmelzpunkt 136°). Die Acetonverbindung bildet nach Umkristallisieren aus einer Mischung von 3 Vol. Aceton und 1 Vol. Wasser Blättchen, die bei 62° schmelzen. Bei mehrwöchigem Aufbewahren zeigen selbst die reinsten Präparate eine langsame Zersetzung, wobei Benzaldehydgeruch und Kriställchen von Benzoesäure auftreten. Es war deshalb notwendig, die Verbindung jedesmal kurz vor dem Gebrauch frisch darzustellen.

e) *r*-Hydrobenzoin. Das racemische oder iso-Hydrobenzoin ist schwieriger zugänglich. Nachdem verschiedene ältere Darstellungsmethoden sich als ungeeignet für die Darstellung eines absolut reinen Produktes erwiesen hatten, lieferte mir die Methode von Wren und Still[3]) gute Resultate: Aus polymerem Glyoxal des Handels wurde nach Harries und Temme[4]) durch Erhitzung mit P_2O_5 monomeres Glyoxal dargestellt. Das gelbgrüne, chlorähnliche Gas wird zweckmässig sofort in zwei hintereinander geschalteten, auf — 20° gekühlten Waschflaschen in absolutem Äther absorbiert. Unmittelbar nach der Bereitung tröpfelt man die ätherische Lösung zu einem Überschuss einer Grignardschen Phenylmagnesiumbromidlösung. Es bildet sich dabei merkwürdigerweise nur das *r*-Hydrobenzoin (Schmelzpunkt 119·5°). Die Darstellung muss aber mehrmals wiederholt werden, da die Ausbeute schlecht ist und nur kleinere Substanzmengen auf einmal verarbeitet werden können.

Die Acetonverbindung erhält man als eine zähe Flüssigkeit (Siedepunkt 142° bis 144° 2·5 mm), die nach längerem Stehen erstarrt (Schmelzpunkt etwa 45°). Da sie in kleineren Mengen schwer zu reinigen ist, wurde bei den Messungen nur das Diol selbst verwendet.

[1]) Die Oxydation des sym. Dihydronaphthalins mit $KMnO_4$ liefert sehr schlechte Ausbeuten.

[2]) Lieb. Ann. **198**, 152 (1879).

[3]) Journ. Chem. Soc. **103**, 1771 (1913).

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 165 (1907).

2. Methodik der Gleichgewichtsmessungen.

In Ermangelung eines indifferenten Lösungsmittels, in dem alle Komponenten des Gleichgewichtes

$$\text{Diol} + \text{Aceton} \rightleftarrows \text{Acetonverbindung} + \text{Wasser}$$

löslich sind, habe ich als Milieu eine Aceton-Wasser-Mischung bekannter Zusammensetzung benutzt. Nach längeren Vorversuchen ist es mir gelungen eine gravimetrische Bestimmungsmethode für Diol und Acetonverbindung auszuarbeiten, die zwar ziemlich mühsam ist, aber schon bei Anwendung von etwa 1 Millimol Substanz sehr genaue Resultate lieferte.

Das Gleichgewicht wird fixiert durch Neutralisation der Katalysatorsäure mit Alkali, darauf wird die Trennung von Diol und Acetonverbindung mittels Dampfdestillation bewirkt. Da aber die zur Untersuchung gelangten Diole teilweise ein wenig mit Wasserdämpfen flüchtig sind, muss dabei zwischen dem Dampfkolben und dem Kühler ein zweiter Kolben mit reinem Wasser eingeschaltet werden. In diesem wird die geringe Menge des mitübergehenden Diols völlig zurückgehalten[1]). Aus dem Inhalt der beiden Kolben wird sodann das Diol mit Chloroform extrahiert. Darauf wird die Chloroformlösung in einer tarierten Platinschale bei 50° zur Trockne verdunstet und das Diol gewogen (bei höheren Temperaturen sind die Diole merklich flüchtig).

Die übergegangene Acetonverbindung wird zuerst durch Verseifung in Diol übergeführt und dann dieser ebenfalls extrahiert und gewogen. Es folgt jetzt eine genauere Beschreibung der Versuchstechnik, die ganz gewissenhaft befolgt werden muss, um gute Resultate zu erhalten:

a) Einsetzen. Abwägen von etwa 1 Millimol Substanz (Diol oder Acetonverbindung) in einem Reagensglas. Ausziehen des oberen Endes und Einfüllen von 15 ccm Aceton-Wasser-Mischung mit Hilfe eines Trichters mit engem Rohr. Gleichzeitiges Zufügen der Katalysator-Schwefelsäure (etwa $^1/_2$ %) aus einer Mikropipette (in den Fällen wo *HCl* als Katalysator verwendet wurde, war dieses schon zuvor in das Lösungsmittel gebracht), Zuschmelzen des Rohres und Einstellen in den Thermostaten.

b) Abbrechen des Gleichgewichtes. In den Dampfkolben *I* (Fig. 8) giesst man 70 ccm Wasser, das genügend *KOH* enthält, um den Katalysator zu neutralisieren. Die Spitze des Reagensrohres wird abge-

---

[1]) Dieses Prinzip der „doppelten Dampfdestillation" verdanke ich einem Gespräch mit Dr. Chr. van Loon. Es gründet sich natürlich auf die Abnahme der Dampftension des Diols proportional der Konzentration in der Lösung.

brochen und das Rohr im Halse des Kolbens *I* durchgestossen. Nachspritzen mit sehr verdünnter *KOH* und darauf mit etwas Alkohol.

c) Doppelte Dampfdestillation. Kolben *I* enthält jetzt etwas mehr als 100 ccm Flüssigkeit. In den Kolben *II* wird 60 ccm schwach alkalisches Wasser eingefüllt. Das Rohr *a* ragt 5 bis 6 cm in den gekühlten Teil des Kühlers hinein. Beide Kolben werden bis nahe an den Siedepunkt erhitzt und darauf der Dampfstrom eingelassen. *I* wird mit einem Tuche umwickelt, während unter *II* eine kleine Flamme gestellt wird.

Die Dampfdestillation soll 30 bis 40 Minuten dauern (bei den Hydrobenzoinen etwas länger) und das Destillat im Kolben *III* soll etwa 150 ccm betragen.

Der Kühler wird mit etwas Alkohol nachgespült. In den Kolben *I* und *II* befindet sich alles freie Diol, welches durch Extraktion gesammelt wird.

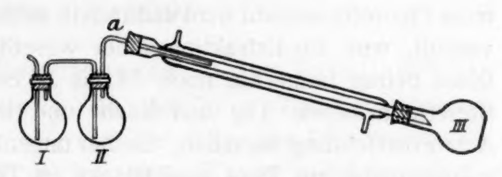


Fig. 8.

d) Verseifung der Acetonverbindung. Kolben *III* trägt einen Schliff und wird durch diesen mit einem Rückflusskühler verbunden, nachdem pro 100 ccm Destillat 4 bis 5 Tropfen 4 norm. Schwefelsäure beigegeben sind. Man erhitzt bis zum Sieden und dann noch 20 Minuten („Vorkochen“). Es ist dann die Acetonverbindung grösstenteils hydrolysiert. Dann werden durch den Kühler 15 ccm Alkohol zugefügt, der Kühler entfernt und der Kolben durch einen Gummipfropfen mit einem 40 cm hohen Fraktionieraufsatz nach Vigreux verbunden. Es folgt nun eine vorsichtige Fraktionierung, bis die Temperatur oben im Vigreux bis auf 85° gestiegen ist. Es ist dann die Acetonverbindung quantitativ verseift und das Aceton nebst der Hauptmenge des Alkohols übergegangen[1]). Es destillieren im ganzen etwa 30 ccm

[1]) Die Zugabe des Alkohols ermöglicht erst die genaue Bestimmung der Acetonverbindung. Unterbleibt sie, so erhält man zu niedrige Resultate, da dann bei dem Übergehen der letzten, wasserhaltigen Acetonfraktionen etwas noch unverseifte Acetonverbindung mit übergeht und verloren ist. Der Alkohol bildet nun gewissermassen einen Puffer zwischen den Aceton- und den Wasserfraktionen. Auch beschleunigt er die Verseifung der Acetonverbindung durch Erhöhung ihrer Löslichkeit in Wasser.

Flüssigkeit über und die Operation wird so geleitet, dass die ersten 10 bis 15 ccm in $^3/_4$ bis 1 Stunde übergehen. Der Rest darf schneller destilliert werden. Schliesslich wird der Einhalt des Kolbens III alkalisch gemacht und mit Chloroform extrahiert.

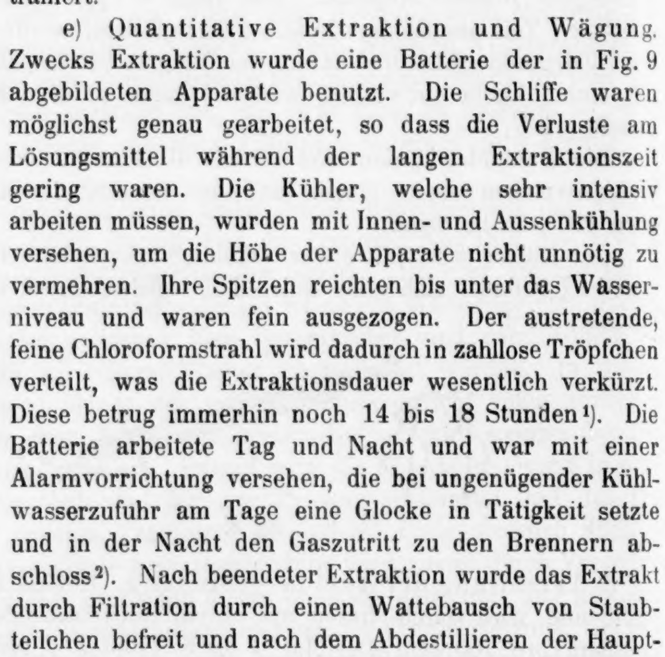


Fig. 9.

e) Quantitative Extraktion und Wägung. Zwecks Extraktion wurde eine Batterie der in Fig. 9 abgebildeten Apparate benutzt. Die Schliffe waren möglichst genau gearbeitet, so dass die Verluste am Lösungsmittel während der langen Extraktionszeit gering waren. Die Kühler, welche sehr intensiv arbeiten müssen, wurden mit Innen- und Aussenkühlung versehen, um die Höhe der Apparate nicht unnötig zu vermehren. Ihre Spitzen reichten bis unter das Wasserniveau und waren fein ausgezogen. Der austretende, feine Chloroformstrahl wird dadurch in zahllose Tröpfchen verteilt, was die Extraktionsdauer wesentlich verkürzt. Diese betrug immerhin noch 14 bis 18 Stunden[1]). Die Batterie arbeitete Tag und Nacht und war mit einer Alarmvorrichtung versehen, die bei ungenügender Kühlwasserzufuhr am Tage eine Glocke in Tätigkeit setzte und in der Nacht den Gaszutritt zu den Brennern abschloss[2]). Nach beendeter Extraktion wurde das Extrakt durch Filtration durch einen Wattebausch von Staubteilchen befreit und nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Chloroforms quantitativ in ein Platinschälchen übergespült, bei 50—55° im Trockenschranke unter Aufblasen eines getrockneten Luftstromes zur Trockne verdampft und gewogen.

3. Ergebnisse der Gleichgewichtsmessungen.

Setzen wir nach S. 354:

$$K = \frac{[\text{Wasser}]}{[\text{Aceton}]} \cdot \frac{[\text{Acetonverb.}]}{[\text{Diol}]} = A \cdot B,$$

so ist A bekannt aus der ursprünglichen Zusammensetzung des Lösungsmittels bis auf eine kleine Korrektion, welche sich aus der während der Erreichung des Gleichgewichtes erfolgten Umsetzung berechnen lässt.

[1]) Beim cis-Cyclohexandiol sogar über 300 Stunden.

[2]) Das wesentliche Element dieser Vorrichtung, die bei den erheblichen Druckschwankungen in der Delfter Wasserleitung unentbehrlich war, wurde schon früher von mir beschrieben [Chem. Zentralbl. II, 913 (1922)].

In den Tabellen 7 bis 11 ist in der Spalte A der korrigierte Wert gegeben, in der Spalte S die ursprüngliche Zusammensetzung. Pro Messung wurde immer ungefähr 15 ccm des Lösungsmittels verwendet. In der Spalte „Zeit“ ist angegeben, wieviel Zeit das Reaktionsgefäss im Thermostaten verbracht hat. In den Spalten D und $De\,V$ sind die durch Analyse gefundenen Mengen von freiem Diol bzw. gebundenem Diol (Diol ex Verbindung) gegeben und in der Spalte B ist das Verhältnis dieser Zahlen $\frac{De\,V}{D}$ eingesetzt worden. Die Gleichgewichtskonstante $K = A \cdot B$ findet sich unter K. Die Summe der Zahlen D und $De\,V$ sollte theoretisch der ursprünglich angewandten Substanzmenge gleich sein, wenn ausgegangen wurde vom Diol, oder ihr Äquivalent, wenn ausgegangen wurde von der Acetonverbindung. Die Richtigkeit dieser Beziehung wurde jedesmal zur Kontrolle geprüft. In der Spalte „Summe“ ist der gefundene Wert in Prozenten des theoretischen Wertes ausgedrückt.

Bemerkungen zu den Tabellen 7 bis 11.

Zu Tabelle 7a. Bei den Nr. 1—7 ist Schwefelsäure als Katalysator angewendet ($^1/_2$% vom Gewichte des Lösungsmittels). Bei den Nr. 8 und 9 enthielt das zugesetzte Wasser soviel Salzsäure, dass im fertigen Solvens 0·6% davon enthalten war. Es ist damit die Unabhängigkeit der Ergebnisse vom Katalysator erwiesen. Es ist auch die Konstante innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig von der Zeit, welche im Thermostaten verbracht wurde, auch wenn diese sehr viel verlängert wurde (Nr. 3—6)[1]. Es wurde damit erwiesen, dass unter den Umständen der Messungen keine merkliche Umlagerung von cis- in trans-Diol stattfindet, auch nicht nach 10stündigem Verweilen bei 50° (vgl. Fussnote 1). Dieses Ergebnis ist wichtig für das Vertrauen in die Messungen, die bei 50·9° ausgeführt wurden (Tabelle 7b). Die Bildung von bloss 4% trans-Diol würde die Konstante schon auf etwa 8·5 herabsetzen.

Zu Tabelle 7b. Katalysator $^1/_2$% H_2SO_4. Die Messungen sind etwas genauer als die in der vorigen Tabelle, da sie später ausgeführt wurden, als ich die immer etwas schwierige Versuchstechnik schon besser eingeübt hatte.

[1]) Die Zeiten von 4 und 5 sind noch auf besondere Weise erhalten. Nr. 4 wurde 4 Stunden bei 50° und darauf 109 Stunden bei 18° gestellt, Nr. 5 sogar 10 Stunden bei 50° und darauf 255 Stunden bei 18°. Die Zeiten bei 50° wurden achtfach in Rechnung gesetzt.

Versuchsfehler. Sei Σ die Summe von den Quadraten der Abweichungen jeder Messung vom arithmetischen Mittelwerte, so ist bekanntlich der mittlere Fehler dieses Mittelwertes

$$E = \pm \sqrt{\frac{\Sigma}{n(n-1)}},$$

wenn n die Anzahl der Messungen ist. Aus der Tabelle 7 ergibt sich dann

$$K_{18^\circ} = 10{\cdot}74 \pm 0{\cdot}06 \qquad K_{50{\cdot}9^\circ} = 4{\cdot}135 \pm 0{\cdot}005\,[1]).$$

Zu Tabelle 7c. Diese Messungen[2]) wurden angestellt, um den Einfluss der Zusammensetzung des Lösungsmittels auf die Gleichgewichtskonstante zu studieren. Es wurde dazu der Wert S stark variiert und es ergab sich, dass K ziemlich genau linear mit S variabel ist. Bei den geringen Schwankungen in der Zusammensetzung des Lösungsmittels, die bei unseren Messungen vorkamen, sind aber die damit korrespondierenden Änderungen von K so gering, dass sie als innerhalb der Messungsfehler liegend betrachtet werden können (vgl. S. 354). (Eine Änderung in S von 2·25 auf 2·22 lässt eine Änderung in K von nur etwa 0·2% voraussehen.)

Zu Tabelle 8a und 8b. Bei diesen und allen folgenden Messungen wurde $^1/_2$% H_2SO_4 als Katalysator benutzt. Das Diol B wird bei Siedetemperatur von verdünnten Säuren leicht in Keton umgewandelt. Das „Vorkochen" (siehe S. 369) soll deshalb auf 5 bis 10 Minuten beschränkt werden, indem auch nur die Hälfte der angegebenen Säuremenge zugesetzt wird. Sobald das Thermometer oben im Vigreux auf 65° gestiegen ist, soll die Fraktionierung einen Augenblick unterbrochen und die Flüssigkeit schwach alkalisch gemacht werden[3]). Ohne diese Massnahmen sieht das Diol nach der Isolierung gelb aus und man findet (eigentümlicherweise) zu hohe Werte.

Die Versuchsfehler sind folgende:

$$K_{18^\circ} = 6{\cdot}488 \pm 0{\cdot}029 \qquad K_{50{\cdot}9^\circ} = 2{\cdot}717 \pm 0{\cdot}006.$$

Zu Tabelle 9a und 9b. Die Verseifung soll auch hier geleitet werden wie bei Tabelle 8 angegeben.

---

[1]) Zwar ist der „wahrscheinliche Fehler" des Mittelwertes nur etwa $\frac{2}{3}$ E, aber um die Versuchsresultate keinesfalls zu verschönern, wurde der „mittlere Fehler" in Rechnung gesetzt.

[2]) Katalysator 0·5 bis 2% Salzsäure.

[3]) Diese Änderungen sind hier zulässig, weil die vorliegende Acetonverbindung leichter verseift wird als diejenige vom Hydrindendiol.

Gleichgewichtsmessungen.

Tabelle 7. Cis-Hydrindendiol (A).

Nr.	Ausgangs-substanz g	S	Zeit (Std.)	Gefunden g		Summe	A	B	K = A · B
				D	De V				
a) Temperatur 18·0°.									
1	0·1687 V	2·124	75	0·0219	0·1122	100·7	2·120	5·123	10·86
2	0·1998 D	2·124	48	0·0323	0·1656	99·1	2·148	5·128	10·98
3	0·2121 V	2·070	148	0·0274	0·1418	101·0	2·068	5·173	10·70
4	0·1872 D	2·070	141	0·0301	0.1557	99·3	2·076	5·172	10·74
5	0·2533 V	2·224	335	0·0336	0·1662	100·0	2·219	4·947	10·97
6	0·1842 D	2·224	288	0·0324	0·1521	100·2	2·249	4·700	10·57
7	{0·1760 V, 0·0472 D}	2·252	60	0·0324	0·1532	99·7	2·253	4·743	10·69
8	0·2021 D	2·477	90	0·0385	0·1619	99·2	2·504	4·205	10·53
9	0·1693 D	2·475	70	0·0324	0·1376	100·6	2·494	4·257	10·62
						Im Mittel	**2·247**		**10·74**
b) Temperatur 50·9°.									
1	0·2472 V	2·222	7	0·0674	0·1263	99·3	2·202	1·874	4·126
2	0·2038 V	2·222	8	0·0586	0·1068	101·6	2·206	1·879	4·145
3	0·1908 V	2·222	11	0·0522	0·0982	99·9	2·202	1·881	4·142
4	0·2029 V	2·222	7·5	0·0566	0·1043	99·8	2·201	1·875	4·128
								Im Mittel	**4·135**
c) Temperatur 18·0°.									
1	0·2383 V	1·560	60	0·0226	0·1655	100·0	1·559	7·421	11·4
2	0·2084 V	3·414	60	0·0421	0·1239	100·9	3·405	2·943	10·0
3	0·2049 V	4·956	100	0 0598	0·1020	100·0	4·946	1·706	8·44
4	0·1751 D	4·956	130	0·0655	0·1102	100·3	4·993	1·683	8·40

Tabelle 8. Cis-1,2-Tetrahydronaphthalindiol (B).

Nr.	Ausgangs-substanz g	S	Zeit (Std.)	Gefunden g		Summe	A	B	K = A · B
				D	De V				
a) Temperatur 18·0°.									
1	0·1760 D	2·222	50	0·0462	0·1313	100·8	2·257	2·843	6·418
2	0·1773 D	2·222	76	0·0455	0·1327	100·5	2·257	2·917	6·585
3	0·1821 D	2·217	50	0·0472	0·1349	100·3	2·253	2·859	6·442
4	0·1923 D	2·217	76	0·0482	0·1439	99·9	2·256	2·877	6·492
5	0·1956 D	2·217	70	0·0504	0·1452	100·0	2·257	2·881	6·504
								Im Mittel	**6·488**
b) Temperatur 50·9°.									
1	0·1744 D	2·217	9	0·0792	0·0959	100·2	2·243	1·211	2·796
2	0·1975 D	2·217	8	0·0899	0·1081	100·2	2·246	1·202	2·700
3	0·1787 D	2·217	7·5	0·0813	0·0985	100·6	2·243	1·212	2·718
4	0·1935 D	2·217	9·5	0·0881	0·1074	100·1	2·246	1·219	2·738
5	0·1808 D	2·217	14	0·0825	0·0998	100·8	2·244	1·210	2·714
								Im Mittel	**2·717**

Tabelle 9.

Cis-2,3-Tetrahydronaphthalindiol (C).

Nr.	Ausgangs-substanz g	S	Zeit (Std.)	Gefunden g		Summe	A	B	$K = A \cdot B$
				D	$De\,V$				
				a) Temperatur 18·0°.					
1	0·2214 V	2·222	50	0·0712	0·1092	101·3	2·203	1·533	3·377
2	0·2141 V	2·222	50	0·0702	0·1057	102·2	2·203	1·506	3·317
3	0·2097 V	2·217	60	0·0693	0·1001	100·5	2·203	1·444	3·181
4	0·2002 V	2·217	60	0·0642	0·0973	100·5	2·200	1·516	3·328
5	0·2346 V	2·217	120	0·0769	0·1137	101·1	2·195	1·479	3·246
6	0·1953 V	2·217	72	0·0622	0·0953	100·3	2·200	1·532	3·370
7	0·2030 V	2·217	100	0·0656	0·0994	101·1	2·199	1·516	3·334
8	0·2104 V	2·217	96	0·0680	0·1013	100·1	2·199	1·489	3·268
								Im Mittel	**3·303**
				b) Temperatur 50·9°.					
1	0·2320 V	2·217	18	0·1112	0·0774	101·2	2·187	0·6960	1·523
2	0·2051 V	2·217	7	0·0988	0·0680	101·2	2·191	0·6882	1·508
3	0·2004 V	2·217	13	0·0967	0·0684	101·3	2·191	0·6868	1·504
4	0·2100 V	2·222	8	0·1014	0·0697	101·6	2·195	0·6073	1·509
5	0·2096 V	2·222	8	0·1018	0·0679	100·7	2·195	0·6873	1·464
								Im Mittel	**1·502**

Tabelle 10.

i-Hydrobenzoin (D).

Nr.	Ausgangs-substanz g	S	Zeit (Std.)	Gefunden g		Summe	A	B	$K = A \cdot B$
				D	$De\,V$				
				a) Temperatur 25·0°.					
1	0·1897 V	0·9730	140	0·1096	0·0509	100·4	0·9669	0·4643	0·4489
2	0·1885 V	0·9730	120	0·1100	0·0505	101·0	0·9669	0·4591	0·4439
3	0·1740 D	0·9736	145	0·1219	0·0541	101·2	0·9804	0·4439	0·4352
4	0·1600 D	0·9736	210	0·1114	0·0494	100·5	0·9764	0·4435	0·4330
								Im Mittel	**0·4402**
				b) Temperatur 50·9°.					
1	0·1727 V	0·9736	10	0·1148	0·0312	100·3	0·9671	0·2718	0·2628
2	0·1722 V	0·9736	28	0·1149	0·0322	101·2	0·9671	0·2803	0·2710
3	0·1638 D	0·9736	21	0·1299	0·0358	101·4	0·9756	0·2750	0·2683
4	0·2096 V	0·9854	23	0·1392	0·0374	100·0	0·9776	0·2687	0·2627
								Im Mittel	**0·2662**

Tabelle 11.
r-Hydrobenzoin (E).

Nr.	Ausgangs-substanz g	*S*	Zeit (Std.)	Gefunden g		Summe	*A*	*B*	*K* = *A*·*B*
				D	*DeV*				
				a) Temperatur **25·0°**.					
1	0·1811 *D*	0·9736	110	0·0186	—	—	0·9827	8·736	8·584
2	0·2216 *D*	0·9736	140	0·0228	—	—	0·9848	8·722	8·590
3	0·2199 *D*	0·9736	140	0·0223	—	—	0·9846	8·861	8·726
4	0·2652 *D*	0·9736	95	0·0281	—	—	0·9866	8·437	8·326
								Im Mittel	**8·557**
				b) Temperatur 50·9°.					
1	0·1811 *D*	0·9736	20	0·0339	—	—	0·9819	4·342	4·264
2	0·1889 *D*	0·9736	24	0·0334	—	—	0·9823	4·490	4·411
3	0·1981 *D*	0·9854	44	0·0374	—	—	0·9944	4·295	4·272
4	0·1831 *D*	0·9854	45	0·0349	—	—	0·9937	4·247	4·220
								Im Mittel	**4·292**

Versuchsfehler. Die Werte in der Spalte „Summe“ sind bei diesem Diol auffallenderweise etwas zu hoch. Es ist mir nicht gelungen, dem Grund davon auf die Spur zu kommen. Die gewogenen Diole „*D*“ wie „*DeV*“ sahen sehr rein aus (einige Schmelzpunkte werden weiter unten mitgeteilt[1]). Wegen des Transgehaltes des *DeV* war es unmöglich, durch den Schmelzpunkt zu prüfen, ob der Fehler einseitig in *D* oder in *DeV* angehäuft ist. Da aber der gefundene *K*-Wert keinen Gang mit der Grösse der Abweichung zeigt, habe ich angenommen, dass der Fehler gleichmässig verteilt sei. Es findet sich:

$$K_{18^\circ} = 3{\cdot}303 \pm 0{\cdot}021 \qquad K_{50{\cdot}9^\circ} = 1{\cdot}502 \pm 0{\cdot}010.$$

Zu Tabelle 10 und 11. Die Gleichgewichtsbestimmung verläuft fast ebenso wie bei den vorigen Diolen. Die Extraktionsdauer beträgt 12 bis 14 Stunden. Änderungen sind:

1. Die Dampfdestillation soll $^3/_4$ Stunden statt $^1/_2$ Stunde dauern.
2. Die Acetonverbindungen lassen sich viel schwerer verseifen als die vorigen. Beim *i*-Hydrobenzoin (*D*) wurden schliesslich gute Resultate erhalten durch Anwendung der dreifachen Säuremenge als beim Diol *A* und Verlängern des Vorkochens bis auf etwa eine Stunde. Es

[1] Das freie Diol (*D*) aus den Messungen habe ich gesammelt. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser wurde daraus das auf S. 367 erwähnte reine cis-Diol gewonnen.

sollen dann die zuerst sichtbaren Öltröpfchen verschwunden sein. Beim *r*-Hydrobenzoin ist es mir aber nicht gelungen, die Acetonverbindung quantitativ zu verseifen, ohne dass Zersetzung auftritt. Verlängertes Kochen und Vermehrung der Säuremenge liessen unreine Präparate zur Wägung gelangen. Es wurde hier deshalb nur die Menge des freien Diols (D) bestimmt und die Menge des gebundenen Diols (DeV) durch Abzug berechnet. Es fehlte hier also die sonst immer geübte Kontrolle in der Spalte „Summe".

3. Die Menge des Katalysators betrug etwa $1^1/_2$% Schwefelsäure.

Versuchsfehler:

i-Hydrobenzoin: $K_{25°} = 0.4402 \pm 0.0037$ $K_{50.9°} = 0.2662 \pm 0.0021$,
r-Hydrobenzoin: $K_{25°} = 8.557 \pm 0.083$ $K_{50.9°} = 4.292 \pm 0.041$.

Tabelle 12.

Diol	Schmelzpunkt D	Schmelzpunkt DeV	Schmelzpunkt des reinen Diols
A	104.5—107	98—105	107
	104 —105.5	96—104.5	
B	99 —101	94—97	102
	98 —101	95—101	
C	119 —121	116—121	122
	118 —120	116—124	
D	134 —135	132—134	136
E	116 —118	—	119.5

In der Tabelle 12 sind die Schmelzpunkte einiger der zur Wägung gelangten Präparate zusammengestellt worden. Bei den Diolen A, B und C ist daraus deutlich zu sehen, dass das DeV transhaltig ist.

4. Berechnung der Reaktionswärme und des Entropiefaktors.

Sind K_1 und K_2 die bei den absoluten Temperaturen T_1 und T_2 gemessenen Gleichgewichtskonstanten, so haben wir:

$$\ln K_1 - \ln K_2 = \frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right), \tag{a}$$

wo Q = die Reaktionswärme pro Mol und R = die molekulare Gaskonstante ist. Die Entropiekonstante B berechnet sich aus:

$$\ln K = \frac{Q}{RT} + B. \tag{b}$$

Die Ergebnisse sind schon oben in der Tabelle 3 zusammengestellt (S. 358). Bei den Fehlerrechnungen wurde folgende Formel benutzt:

Durch Logarithmierung von (a) erhält man:

$$\ln Q = \ln R + \ln(\ln K_1 - \ln K_2) - \ln\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

und nach Differenzierung:

$$\frac{dQ}{Q} = \frac{\frac{dK_1}{K_1} - \frac{dK_2}{K_2}}{\ln K_1 - \ln K_2} - \frac{-\frac{dT_1}{T_1^2} + \frac{dT_2}{T_2^2}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}},$$

während sich durch Differenzierung von (b) ergibt:

$$\frac{dK}{K} = \frac{dQ}{RT} + dB.$$

Der Fehler in T wurde auf 0·2° angenommen. In Wirklichkeit war er sicher geringer. Bei der Berechnung von dB darf der Fehler in T vernachlässigt werden. Die Vorzeichen wurden überall möglichst ungünstig gewählt.

Tabelle 13.

Temp. in Grad	Ausgangs-stoff	S	D	DeV	Summe	$K_{gef.}$	$K_{ber.}$
44·50	0·1455 D	2·310	0·0459	0·0988	99·5	4·99	4·90
24·90	0·1944 V	2·310	0·0321	0·1213	100·0	8·71	8·63
24·90	0·1732 D	2·132	0·0342	0·1384	99·7	8·72	8·63
24·90	0·1732 D	2·132	0·0347	0·1385	100·0	8·60	8·63

Wir haben uns im theoretischen Teil auf den Standpunkt gestellt, dass Q und B innerhalb des betrachteten Temperaturintervalles konstante Grössen seien, mit anderen Worten, dass ln K eine lineare Funktion der Temperatur darstellt (siehe S. 354). Zur Kontrolle dieser Annahme wurden beim Hydrindendiol noch einige Messungen bei zwischengelegenen Temperaturen ausgeführt, über die Tabelle 13 berichtet. In der letzten Spalte sind die durch Interpolation berechneten K-Werte gegeben, welche befriedigend mit den gefundenen übereinstimmen.

Anhang.

Gleichgewichtsmessungen beim cis-1, 2-Cyklohexandiol.

Das Gleichgewicht wurde schon früher in konzentrierter acetonischer Lösung titrimetrisch bestimmt (siehe S. 347). Ich habe versucht, das nämliche Gleichgewicht auch in verdünnter Lösung gravimetrisch zu bestimmen. Es waren damit aber grössere Schwierigkeiten ver-

bunden. Die quantitative Extraktion mit Chloroform dauert länger als 300 Stunden. Auch ist das Diol dermassen flüchtig, dass die Chloroformlösung nicht wie üblich bei 50° verdunstet werden darf. Es soll dies bei Zimmertemperatur geschehen, was wiederum viel Zeit fordert. Ich habe mich deshalb auf zwei Bestimmungen beschränkt, die in der Tabelle 14 wiedergegeben sind. Die Temperatur war 18°, die Zusammensetzung des Lösungsmittels S 1·093 und 1·035; Katalysator war 0·7 % HCl.

Tabelle 14.

Substanz	D	DeV	Summe	Extraktionszeit in Std.	K
0·1873 D	0·1630	0·0232	99·4	370	0·156
0·2548 V	0·1611	0·0271	99·4	350	0·172

5. Messung der Reaktionsgeschwindigkeiten.

Es wurde Diol oder reine Acetonverbindung in einem sehr grossen Überschuss einer etwas Salzsäure enthaltenden Acetonwassermischung bekannter Zusammensetzung gelöst und nach bestimmten Zeiten die Lösung ebenso wie bei den Gleichgewichtsmessungen analysiert.

Für die drei cyklischen Diole wie auch für die Hydrobenzoine wurde dazu zuvor eine grössere Menge des den Katalysator enthaltenden Lösungsmittels bereitet, so dass alle Messungen bei genau gleicher Katalysatorkonzentration ausgeführt werden konnten. Die Zusammensetzung des Lösungsmittels (Wasser): (Aceton) war 2·310 mit 0·00018 Mol HCl pro Liter bzw. 0·9809 mit 0·0106 Mol HCl pro Liter[1]. Die Zusammensetzung des Lösungsmittels war also in beiden Fällen ungefähr dieselbe wie bei den Gleichgewichtsmessungen. Da die Lösungen immer verdünnter als 0·04 molar gewählt wurden, verliefen die Reaktionen

$$\text{Diol} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \text{Acetonverbindung}$$

pseudo-monomolekular. Ist nach einer Zeit t eine Menge x, und nach der Zeit $t = \infty$ (im Gleichgewichtszustande) eine Menge x_G umgesetzt, so ist:

$$\ln \frac{x_G}{x_G - x} = (k_1 + k_2)\, t,$$

wo k_1 und k_2 die Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktion sind.

[1] Vorversuche hatten ergeben, dass die Reaktionen bei diesen Katalysatorkonzentrationen mit einer bequemen, eine genaue Zeitmessung ermöglichenden Geschwindigkeit verliefen.

x_G wurde jemals aus der (durch Interpolation nach der Temperatur der Geschwindigkeitsmessung gefundenen) Gleichgewichtskonstante berechnet. Durch Messung von x und t konnte also $k_1 + k_2$ berechnet werden und darauf auch k_1 und k_2 einzeln mit Hilfe der Beziehung

$$K = \frac{k_1}{k_2}.$$

Die Thermostattemperaturen konnten durch Anwendung von Thermoregulatoren mit grossem gabelförmigem Toluolbehälter tagelang auf 0·01 bis 0·02 Grad konstant gehalten werden.

Je nach Umständen wurde eine der beiden folgenden Arbeitsweisen befolgt:

1. Eine grössere Menge des Lösungsmittels wurde im Thermostaten vorgewärmt in einem mit einem Gummistopfen verschlossenen Erlenmeyerkolben, und zur Zeit $t = 0$ wurde eine roh abgemessene Menge Substanz darin aufgelöst. Nach bestimmten Zeiten wurde eine Probe ausgenommen und analysiert.

2. Eine für nur eine Bestimmung genügende Menge des Lösungsmittels wurde in einem Reagensrohr vorgewärmt. Zur Zeit $t = 0$ wurde schnell eine genau abgemessene Menge der Substanz aus einem Wägeröhrchen hineingebracht. Zur Zeit t wurde das Reagensrohr im Halse des Dampfkolbens I (Fig. 8) durchgestossen. Bei den Messungen bei höherer Temperatur wurde ausschliesslich die letzte Methode verwendet, die eine genauere Zeitmessung erlaubte und wobei ein Acetonverlust durch Verdampfen weniger zu befürchten war.

In den Tabellen 15 bis 19 sind die Messungsergebnisse zusammengestellt. In der ersten Spalte ist die Zeit t gegeben, in der zweiten die gefundenen Mengen des freien Diols (D) und des gebundenen Diols (DeV). Bei den Diolen A, B und E wurde ausgegangen vom Diol, so dass die Zahlen D mit zunehmender t kleiner werden. Bei den Diolen C und D wurde dagegen ausgegangen von der Acetonverbindung, weil sonst der prozentische Umsatz zu klein gewesen wäre. In der Spalte p ist die Grösse des Umsatzes in Prozenten der nach Erreichung des Gleichgewichtes umgesetzten Substanzmenge angegeben, also der Wert $100 \frac{x}{x_G}$.

Die Spalte „Summe“ ist hier fortgelassen. Sie würde übrigens nur bei Anwendung der zweiten Arbeitsweise eine Bedeutung haben. Bei der ersten Arbeitsweise wurde nämlich die ausgenommene Probe nicht genau abgemessen. Die Grösse x_G wurde hier berechnet aus der gefundenen Summe von D und DeV. Sei diese A, so ist

$$x_G = A \cdot K : (K + S),$$

wo K die interpolierte Gleichgewichtskonstante und S die Zusammensetzung des Lösungsmittels ist.

Geschwindigkeitsmessungen.

Tabelle 15.

Cis-Hydrindendiol (A).

Zeit (in Stunden)	Gefunden Gramm		p Umsatz in %	x_G	$k_1 + k_2$
	D	DeV			
			Temperatur 24·90°.		
13·47	0·1299	0·0229	18·9	0·1205	0·0156*
22·00	0·1244	0·0356	29·4	0·1247	0·0152*
39·08	0·1043	0·0563	44·5	0·1267	0·0150*
63·35	0·0866	0·0794	60·7	0·1309	0·0147
111·0	0·0598	0·1045	80·7	0·1296	0·0148
134·4	0·0531	0·1125	86·2	0·1306	0·0147
19·58	0·1231	0·0325	26·5	0·1227	0·0156* *a*
44·75	0·0906	0·0587	49·8	0·1178	0·0154* *b*
93·09	0·0639	0·0941	75·5	0·1247	0·0151 *c*
163·3	0·0548	0·1403	91·2	0·1539	0·0149 *d*
		Mittel aus den mit * angegebenen Werten			**0·0154**
			Temperatur 44·50°.		
3·63	0·1869	0·0440	28·0	0·1570	0·0901*
4·40	0·2062	0·0577	32·2	0.1795	0·0880*
6·05	0·1168	0·0451	40·9	0·1101	0·0878*
14·10	0·0852	0·0774	70·0	0·1106	0·0876
		Mittel aus den mit * angegebenen Werten			**0·0886**

Tabelle 16.

Cis-1, 2-Tetrahydronaphthalindiol (B).

Zeit (in Stunden)	Gefunden Gramm		p Umsatz in %	x_G	$k_1 + k_2$
	D	DeV			
			Temperatur 24·90°.		
24·00	0·1849	0·0242	16·6	0·1455	0·00761*
50·83	0·1127	0·0334	32·8	0·1017	0·00780*
98·66	0·0951	0·0549	52·6	0·1044	0·00758*
151·4	0·0870	0·0763	67·2	0·1137	0·00736
		Mittel aus den mit * angegebenen Werten			**0·00766**
			Temperatur 44·50°.		
5·00	0·1718	0·0266	23·1	0·1150	0·0527*
6·60	0·1760	0·0320	26·5	0·1206	0·0515*
14·08	0·1369	0·0580	51·4	0·1129	0·0510*
				Im Mittel:	**0·0521**

Geschwindigkeitsmessungen.

Tabelle 17.

Cis-2, 3-Tetrahydronaphthalindiol (C).

Zeit (in Stunden)	Gefunden Gramm		p Umsatz in %	x_G	$k_1 + k_2$
	D	DeV			
Temperatur 24·90°.					
94·33	0·0156	0·1835	17·2	0·0908	0·00200
172·2	0·0273	0·1829	28·5	0·0958	0·00195
236·7	0·0373	0·1850	36·8	0·1014	0·00194
236·8	0·0451	0·2230	36·8	0·1223	0·00195
				Im Mittel:	**0·00196**
Temperatur 44·50°.					
22·08	0·0390	0·1519	35·6	0·1094	0·0199
22·68	0·0358	0·1385	35·7	0·0998	0·0195
46·50	0·0602	0·1188	58·7	0·1025	0·0190
66·70	0·0695	0·0994	71·8	0·0967	0·0190
				Im Mittel:	**0·0194**

Tabelle 18.

i-Hydrobenzoin (D).

Zeit (in Stunden)	Gefunden Gramm		p Umsatz in %	x_G	$k_1 + k_2$
	D	DeV			
Temperatur 25·00°.					
22·50	0·0206	0·1470	18·2	0·1157	0·00870
42·63	0·0360	0·1374	30·1	0·1196	0·00841
45·00	0·0369	0·1280	32·6	0·1131	0·00876
47·12	0·0326	0·1096	32·0	0·0981	0·00858
				Im Mittel:	**0·00861**
Temperatur 44·50°.					
5·00	0·0462	0·1035	39·4	0·1172	0·1004
7·00	0·0646	0·1020	50·7	0·1276	0·1007
6·77	0·0606	0·1000	49·3	0·1229	0·1003
				Im Mittel:	**0·1005**

Geschwindigkeitsmessungen.

Tabelle 19.

r-Hydrobenzoin (E).

Zeit (in Stunden)	Gefunden Gramm		p Umsatz in $^0/_0$	x_G	$k_1 + k_2$
	D	DeV			
Temperatur 25·00°.					
		(berechnet)			
15·97	0·1150	0·0508	34·2	0·1487	0·0261
16·86	0·1195	0·0556	35·4	0·1570	0·0259
17·80	0·1081	0·0516	36·0	0·1433	0·0251
17·65	0·1075	0·0523	36·4	0·1433	0·0258
				Im Mittel:	**0·0257**
Temperatur 44·50°.					
2·90	0·1098	0·0482	36·4	0·1322	0·1564
2·20	0·1209	0·0395	29·4	0·1342	0·1585
3·00	0·1103	0·0539	39·2	0·1374	0·1661
4·32	0·0911	0·0660	50·2	0·1314	0·1616
				Im Mittel:	**0·1607**

Die gefundenen Werte von $k_1 + k_2$ zeigen bei den Diolen A und B einen geringen Gang mit der Zeit, dessen Ursache ich nicht auf die Spur gekommen bin.

Die zu erwartende Abweichung vom monomolekularen Verlauf der pseudo-monomolekularen Reaktion ist zu gering, um den Gang erklären zu können. Eine Neutralisation des Katalysators durch Alkali aus dem Glase ist ebenfalls ausgeschlossen. Die Messungen unter a bis d, welche statt in Jenaglas in Pyrexglas ausgeführt wurden, zeigen den nämlichen Gang. Auch eine Esterifizierung der geringen Salzsäuremengen mit dem Diol ist wohl äusserst unwahrscheinlich. Es konnte denn auch in den gewogenen Präparaten mit der Reaktion von Beilstein niemals Chlor nachgewiesen werden. Eine Einwirkung der Salzsäure auf das Lösungsmittel ist ebenfalls ausgeschlossen: Einige Messungen, die Monate später mit dem gleichen Lösungsmittel ausgeführt wurden, liessen sich sehr gut einfügen.

Vielleicht haben wir hier mit irgend einem schwachen autokatalytischen Effekte zu tun. Ich habe deshalb in diesen Fällen für die weiteren Rechnungen nur solche $(k_1 + k_2)$-Werte benutzt, welche gemessen wurden als noch weniger als $50^0/_0$ der Totalreaktion statt-

gefunden hatte (in der Tabelle mit einem * verzeichnet). Die k_1- und k_2-Werte sind schon in der Tabelle 4 gegeben. Aus den Formeln

$$\ln k = \frac{J}{RT} + b \quad \text{und} \quad \ln k_{T_1} - \ln k_{T_2} = \frac{J}{2}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

finden sich die kritischen Inkremente J und die Entropiefaktoren b der beiden Teilreaktionen. Diese wurden in der Tabelle 5 zusammengestellt.

Eine Angabe der Fehlergrenzen ist hier unterlassen, weil die gesuchten Unterschiede genügend gross sind, um mit Sicherheit ausserhalb der Versuchsfehler zu fallen.

Zusammenfassung.

1. Die Grundlagen des Böesekenschen Borsäureprinzipes wurden kritisch analysiert. Nur in besonderen, günstig gewählten Fällen ist ein direkter qualitativer Zusammenhang zwischen der Borsäurebeeinflussung durch Glykole und der räumlichen Konfiguration ihrer Moleküle (bzw. der Lage ihrer Hydroxylgruppen im Raume) zu erwarten.

2. Bei verschiedenen Gruppen einander konstitutiv ähnlicher Diole wurde eine qualitative Parallelität in ihrer Fähigkeit zur Bildung von sauren Borsäureverbindungen und von Acetonverbindungen nachgewiesen. Diese Erscheinung wurde in Übereinstimmung mit den Ansichten von Böeseken und van Loon zurückgeführt auf eine Übereinstimmung in den räumlichen Bedingungen. beim Zustandekommen beider Reaktionen.

3. Diese räumlichen Bedingungen liessen sich in Zusammenhang bringen mit feineren räumlichen Unterschieden in der Konfiguration der betrachteten Diolmoleküle, die in gewissen Fällen mechanisch erklärt werden können.

4. Es wurden die Beziehungen zwischen dem hypothetischen Reaktionsmechanismus und den thermodynamischen Grössen der Reaktion mit Aceton theoretisch hergeleitet. Letztere wurden bei fünf Diolen experimentell bestimmt mittels genauer Gleichgewichts- und Geschwindigkeitsmessungen bei zwei Temperaturen.

5. Es konnte bei den beiden stereoisomeren Hydrobenzoinen mittels einfacher Annahmen ein Bild des Molekülmechanismus aufgestellt werden, das mit den gemessenen thermodynamischen Grössen in guter Übereinstimmung ist. Umgekehrt lässt sich daraus schliessen, dass die gemachte Annahme, dass zwei Phenylgruppen im gleichen Molekül einander gegenseitig stark abstossen, richtig ist.

6. Es wurde gezeigt, dass das kritische Inkrement einer Reaktion eine komplexe Natur haben kann. Eingeführt wurde der Begriff „sterisches Inkrement".

7. Die Ansichten Böesekens, nach der der Unterschied im Verhalten gewisser Polyoxyderivate zur Borsäure und zum Aceton nur mittels bestimmter feinerer räumlicher Konfigurationsunterschiede der Moleküle erklärt werden können, haben in dieser Arbeit eine exakte Begründung erfahren.

Es sei mir erlaubt, den Herren Prof. Dr. J. Böeseken und Prof. Dr. F. E. C. Scheffer auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für ihre wertvolle Unterstützung und reges Interesse bei der Ausführung dieser Arbeit.

Delft, Organisch-chem. Lab. der Techn. Hochschule.
Juni 1924.

Beobachtungen über die Adsorption der beiden stereoisomeren Hydrobenzoine an Kohle.

Von

P. H. Hermans.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 19. 7. 24.)

In der vorangehenden Abhandlung habe ich gezeigt, dass die Konfiguration der Hydrobenzoinmoleküle in einer verdünnten Lösung hauptsächlich bestimmt wird von der gegenseitigen Abstossung der Phenylgruppen. Die Konfiguration, in der die Phenylgruppen einander möglichst weit entfernt sind, ist bei beiden Isomeren die am meisten bevorzugte. Beim razemischen Hydrobenzoin sind dann aber die Hydroxylgruppen an derselben Seite des Moleküls gelegen, während sie sich beim inaktiven Hydrobenzoin in dieser Konfiguration an verschiedenen Seiten des Moleküls befinden. Es lässt sich nun vermuten, dass dieser Unterschied zwischen den beiden Isomeren sich auch bei der Adsorption an einer Grenzschicht bemerkbar machen wird.

Bekanntlich spricht vieles dafür, dass die Moleküle in einer Grenzfläche eine bestimmte gerichtete Lage einnehmen, und es wäre möglich, dass von beiden Isomeren das eine sich leichter an der Adsorptionsfläche anschmiegt als das andere.

Aromatische Substanzen werden bekanntlich besonders stark an Kohle adsorbiert und nach Langmuir[1]) gibt es Gründe, die dafür sprechen, dass die Benzolringe dabei flach in der Oberfläche liegen. Nehmen wir nun an, dass dies auch bei den Hydrobenzoinen zutrifft, so können wir uns folgendes Bild (Fig. 1) von der Adsorption machen.

[1]) Siehe Freundlich, Kapillarchemie 1923, S. 432.

Die nach den Ergebnissen der vorigen Abhandlung in „trans"-Stellung orientierten Phenylgruppen legen sich in die Oberfläche und die beiden dazwischen gelegenen Kohlenstoffatome kommen dadurch ebenfalls in die Oberfläche zu liegen. Die *OH*-Gruppen werden wohl bestrebt sein, sich nach der Seite des Lösungsmittels zu wenden. (Dieses war Alkohol oder Wasser.) Wir sehen nun, dass beim *r*-Hydrobenzoin **beide** *OH*-Gruppen sich der Lösung zuwenden können, indem die beiden Wasserstoffatome sich an der Kohlenseite befinden, während beim *i*-Hydrobenzoin immer eine *OH*-Gruppe und ein Wasserstoffatom sich der Lösung oder der Kohle zuwenden. Die Bedingungen für die Adsorption scheinen also beim *i*-Isomeren weniger günstig zu sein als beim *r*-Isomeren. Aus einigen Versuchen mit zwei verschiedenen Kohlearten ergab sich tatsächlich, dass das *r*-Hydrobenzoin sowohl aus wässeriger wie aus alkoholischer Lösung leichter adsorbiert wird als

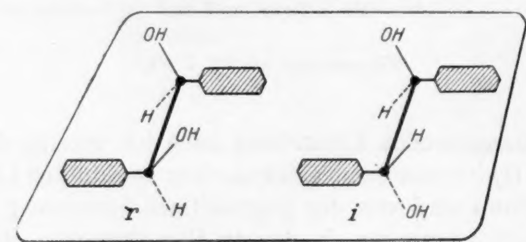


Fig. 1.

das *i*-Hydrobenzoin. Es ist dies um so bemerkenswerter, als das am leichtesten adsorbierbare Isomere zugleich das am besten lösliche ist, während in der Regel eine höhere Löslichkeit mit einer geringeren Adsorbierbarkeit Hand in Hand geht[1]).

Es soll dahingestellt bleiben, ob der Grund der leichteren Adsorbierbarkeit des *r*-Isomeren gesucht werden soll in der mehr einseitigen Polarität dieses Isomeren oder in dem Umstand, dass die Anlagerung an die Kohlenoberfläche leichter erfolgt, wenn die beiden wenig Raum beanspruchenden Wasserstoffatome nach unten gerichtet sind, als wenn auch eine Hydroxylgruppe nach der Oberfläche gekehrt ist. Die letzte Erklärungsmöglichkeit ist vielleicht die wahrscheinlichste. Die einseitige Polarität des Moleküls dürfen wir jedenfalls nicht als die einzige Ursache der Erscheinung ansehen. Nach **de Izaguirre** wird die Maleinsäure weniger gut adsorbiert als die Fumarsäure[2]), während doch erstere als cis-Äthylendikarbonsäure mehr einseitig polar ist als letztere.

[1]) Kapillarchemie 1923, S. 268 und 1189.
[2]) Kapillarchemie 1923, S. 1190.

Ich habe den Befund de Izaguirres bestätigen können und die Adsorption dieser Säuren auch untersucht in 0·05 norm. Salzsäure als Lösungsmittel. Der Unterschied in der Adsorbierbarkeit bleibt dann ungefähr gleich. Es zeigt dies, dass das Resultat nicht etwa getrübt wird durch die bedeutend stärkere Acidität der Maleinsäure. (Die 0·05 norm. Lösungen der beiden Säuren in 0·05 norm. HCl zeigen praktisch die gleiche Wasserstoffionenkonzentration.)

An diesen wenigen Versuchen liessen sich vielleicht die folgenden Überlegungen knüpfen:

Sind in einem Molekül nebeneinander Gruppen mit Affinität zum Lösungsmittel und solche mit Affinität zum Adsorbens anwesend, so wird bei einer einseitigen Verteilung dieser Gruppen das Gleichgewicht zwischen gelöster und adsorbierter Substanz nach der einen oder nach der anderen Seite begünstigt, je nachdem der Einfluss der lösungsaffinen- oder der adsorbensaffinen Gruppen überwiegt.

Bei der Maleinsäure und der Fumarsäure erhöht die einseitige Verteilung der Karboxylgruppen die Löslichkeit in Wasser, vermindert aber auch die Adsorbierbarkeit, was sich mit den heutigen Anschauungen über die Affinität der $COOH$-Gruppe für Wasser gut vereinigen lässt.

Bei den Hydrobenzoinen erhöht die einseitige Orientierung der OH-Gruppen zwar auch die Löslichkeit in Wasser, aber die Adsorbierbarkeit wird dadurch zu gleicher Zeit erhöht, da im Isomeren mit einseitig gerichteten OH-Gruppen auch den stark kohleaffinen Phenylgruppen günstigere Bedingungen zur Annäherung an die Kohle geboten werden. Nach dieser Auffassung ist es auch verständlich, dass der Unterschied in der Adsorbierbarkeit der Hydrobenzoine in alkoholischer Lösung weit beträchtlicher ist als in wässeriger Lösung, während die absolute Adsorbierbarkeit beider Isomeren am grössten ist in der wässerigen Lösung. Das Wasser wird doch eine mehr spezifische Anziehung auf die OH-Gruppen bewirken. Das am besten adsorbierbare Isomer wird dadurch zugleich das löslichste und seine relative Adsorbierbarkeit wird somit herabgesetzt. Der Alkohol ist dagegen auch für die aromatischen Reste ein gutes Lösungsmittel, setzt also die absolute Adsorbierbarkeit herab. Die relative Adsorbierbarkeit wird hier dagegen eine um so deutlichere Funktion der Konfiguration sein.

Versuche.

Die quantitative Bestimmung der Hydrobenzoinlösungen wurde ausgeführt wie in der vorigen Abhandlung. Bei allen Versuchen war die Temperatur 17—18°.

Versuch I. Je 0·1228 g der beiden Isomeren wurde in 10 ccm 90%igem Alkohol mit 1·004 g aschefreier, zuvor mit Alkohol extrahierter Adsorptionskohle während 2 Stunden geschüttelt. Darauf wurde zentrifugiert und der klaren Lösung 5 ccm entnommen.

Gefunden: 0·0437 g *i*-Hydrobenzoin und 0·0410 g *r*-Hydrobenzoin.
Also adsorbiert: 0·0354 g „ „ 0·0408 g „

Versuch II. Wie oben, aber mit einer anderen Kohlensorte. Ausgegangen wurde von 0·1200 g Substanz mit 1·000 g Kohle in 20 ccm Alkohol. Die Bestimmung in 10 ccm der Lösung lieferte:

0·0418 g *r*-Hydrobenzoin und 0·0256 g *i*-Hydrobenzoin.
Also adsorbiert: 0·0364 g „ „ 0·0688 g „

Versuch III. 0·1286 g Substanz mit 0·2000 g der Kohle aus Versuch I auf 100 ccm Wasser. 50 ccm der Lösung enthielt:

0·0447 g *r*-Hydrobenzoin und 0·0461 g *i*-Hydrobenzoin.
Also adsorbiert: 0·0392 g „ „ 0·0364 g „

Versuch IV. 0·1206 g Substanz mit 0·5000 g Kohle auf 100 ccm Wasser. 50 ccm der Lösung enthielten:

0·0146 g *r*-Hydrobenzoin und 0·0172 g *i*-Hydrobenzoin.
Also adsorbiert: 0·0914 g „ „ 0·0862 g „

Versuch V. 0·2769 g Maleinsäure und Fumarsäure mit 1·002 g Kohle in 50 ccm Wasser. Nach der Erreichung des Gleichgewichtes verbraucht 10 ccm der Lösung 4·40 ccm bzw. 3·15 ccm 0·0911 norm. Lauge.

Also adsorbiert: 0·1607 g Maleinsäure und 0·1943 g Fumarsäure.

Versuch VI. Es wurden zwei gleich konzentrierte Lösungen von Maleinsäure und Fumarsäure in Wasser dargestellt (0·0875 norm.). Je 25 ccm dieser Lösungen wurden vermischt mit 25 ccm einer 0·1024 norm. Salzsäure und jeder Mischung 1·000 g Kohle zugesetzt.

Je 25 ccm der gleichen Mischungen verbrauchten ohne Kohlezusatz 15·80 ccm 0·0911 norm. Lauge und nach Kohlezusatz bzw. 16·30 und 14·70 ccm der Lauge. Ein blinder Versuch ergab, dass die Adsorption der Salzsäure 1·05 ccm Lauge entsprach.

Es wurden also aus 25 ccm der Versuchslösungen adsorbiert $(25{\cdot}8-16{\cdot}3-1{\cdot}05)\times 0{\cdot}0000911$ Äquiv. Maleinsäure und $(25{\cdot}8-14{\cdot}7-1{\cdot}05)\times 0{\cdot}0000911$ Äquiv. Fumarsäure. Also im ganzen 0·0894 g Maleinsäure und 0·1058 g Fumarsäure.

Delft, Organisch-chem. Lab. der Techn. Hochschule.
Juni 1924.

Über Mutarotation.

Ein Beitrag zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit.

Von

Richard Kuhn und Paul Jacob.

(Aus dem Chem. Laboratorium der Bayer. Akad. der Wissensch. in München.)

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 9. 24.)

Inhalt.

I. Einleitung.

Bei der raschen enzymatischen Hydrolyse von zusammengesetzten Zuckerarten und Glukosiden treten die Hexosen zunächst in einer labilen α- oder β-Modifikation auf, die sich entsprechend der Wasserstoffzahl, dem Salzgehalt und der Temperatur der Lösung in ein Gleichgewichtsgemisch der α- und β-Formen umlagert[1]). Es gelingt auf diese Weise das spez. Drehungsvermögen noch unbekannter Zuckerarten und deren Mutarotationsgeschwindigkeit zu beobachten.

---

[1]) E. F. Armstrong, Journ. Chem. Soc. **83**, 1305 (1903).

Ein Beispiel hierfür bietet die Verzuckerung der Amylose, der Inhaltssubstanz des Stärkekorns, durch Pankreasamylase oder Takadiastase, bei der die α-Form des Malzzuckers entsteht[1]). Der Nachweis, dass es sich um α-Maltose handelt, war durch kinetische Messungen zu erbringen. Es ist nämlich eine Forderung der Theorie von C. S. Hudson[2]), dass unter gleichen äusseren Bedingungen die Umlagerung des α-Zuckers mit genau derselben Geschwindigkeit wie die der lange bekannten β-Form verläuft, da die messbare Reaktionskonstante die Summe der Geschwindigkeitskoeffizienten der beiden gegenläufigen Isomerisierungen darstellt. Aus der Mutarotationskurve liess sich ferner das spez. Drehungsvermögen der α-Maltose zu $158 \pm 5°$ berechnen, während der Vergleich der Löslichkeiten von β- und $\alpha\beta$-Maltose zu $[\alpha]_D = +160°$ führt[3]).

Hier knüpft unsere vorliegende Untersuchung an, die den Verlauf der Mutarotation verschiedener Zuckerarten bei wechselnder Wasserstoffzahl und bei wechselnden Salzgehalten der Lösungen, wie sie in Form von Puffergemischen bei enzymatischen Untersuchungen angewandt werden, behandelt.

Noch in einer weiteren Hinsicht stehen unsere Versuche zur Theorie der Fermentwirkungen in Beziehung. Nach H. v. Euler[4]) soll die Geschwindigkeit gewisser chemischer Reaktionen, z. B. diejenige der Rohrzuckerhydrolyse durch Mineralsäuren, der Konzentration positiv geladener Rohrzuckermoleküle proportional sein. Da aber eine basische Dissoziationskonstante des Rohrzuckers durch direkte elektrometrische Messungen nicht feststellbar ist, wird diese für den Traubenzucker aus dessen Säuredissoziationskonstante und seinem Stabilitätsmaximum, nämlich dem Minimum der Mutarotationsgeschwindigkeit, das H. v. Euler und A. Hedelius[5]) dem isoelektrischen Punkt gleichsetzen, berechnet.

Der erhaltene Wert wird der Grössenordnung nach auf den Rohrzucker übertragen[6]), bei dem infolge des Fehlens von Mutarotation das angegebene Verfahren versagt. Unter den gemachten Annahmen lässt sich jeder Inversionskonstanten bei gegebener Temperatur eine bestimmte Konzentration der labilen Kationen des Rohrzuckers — die

---

1) R. Kuhn, Chem. Ber. **57**, 1965 (1924).
2) Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 487 (1903).
3) C. S. Hudson und E. Yanowsky, Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1013 (1917).
4) Zeitschr. f. physik. Chemie **32**, 348 (1900); **36**, 641 (1901); **47**, 353 (1904).
5) Biochem. Zeitschr. **107**, 150 (1920).
6) H. v. Euler, Chem. Ber. **55**, 3583 (1922) und zwar S. 3588 f.

etwa den aktiven Rohrzuckermolekülen von Sv. Arrhenius[1]) entsprechen — zuordnen. H. v. Euler kommt so zu dem bemerkenswerten Ergebnis, dass die Geschwindigkeit der Rohrzuckerhydrolyse bei übereinstimmender Konzentration der reaktionsvermittelnden Moleküle unabhängig davon ist, ob $H^{\cdot}$-Ionen oder das spez. Enzym Saccharase als Katalysator angewandt wird. Bei 20° und einer monomolekularen Reaktionskonstante $k = 1{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$ (t in Min.; $\log_{10}$) sollen in beiden Fällen 10^{-8} Mol Reaktionszwischenprodukt im Liter enthalten sein. Diese Übereinstimmung halten wir nicht einmal der Grössenordnung nach für gesichert. Unsere Messungen führen zu einem etwa 10^3mal grösseren Wert für die Basendissoziationskonstante des Traubenzuckers und die für die absolute Konzentration der Saccharase angenommenen Werte sind nach den Erörterungen des einen von uns[2]) als Maximalwerte zu betrachten. Lässt man somit die Gleichsetzung der K_b-Werte von Rohr- und Traubenzucker in erster Näherung zu, so ergibt sich, dass bei gleicher Konzentration von Rohrzucker-Saccharase- und von Rohrzucker-$H^{\cdot}$-Verbindung die Fermentkatalyse mindestens 1000mal schneller verläuft als die Inversion durch Salzsäure. Der für die bedeutenden Unterschiede der Temperaturkonstanten

$$A = \frac{\log k_2 - \log k_1}{0{\cdot}4343} \cdot R \cdot \frac{T_2 \cdot T_1}{(T_2 - T_1)} \tag{1}$$

der Inversion durch

Salzsäure: $A = 25600$ und Saccharase: $A = 9400$

gegebene Erklärungsversuch[3]), der sich auf frühere Untersuchungen stützt, lässt sich auf Grund der folgenden Messungen nicht mehr aufrecht erhalten. Es hat den Anschein, als ob dieser Unterschied mit der stark differierenden absoluten Geschwindigkeit beider Reaktionen zusammenhängen könnte. Und zwar würde, wie es die Regel ist[4]), der grösseren Geschwindigkeitskonstanten der kleinere Temperaturkoeffizient entsprechen.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 226 (1889).

[2]) R. Kuhn in C. Oppenheimer, Die Fermente und ihre Wirkungen, 5. Aufl., Leipzig 1924, S. 272.

[3]) Loc. cit. **2**, S. 391 und zwar S. 206.

[4]) Vgl. z. B. K. F. Herzfeld, Ann. d. Physik **59**, 635 (1919).

II. Theoretischer Teil.

A. Der Traubenzucker als amphoterer Elektrolyt.

1. Die Basendissoziationskonstante.

Die Mutarotation der Zucker, deren monomolekularer Verlauf zuerst von F. Urech[1]) am Beispiel des Milchzuckers erkannt wurde, ist von A. Levy[2]) und H. Trey[3]) unter Zusatz verschiedenster Neutralsalze, Säuren und schwacher organischer Basen gemessen worden. Dem damaligen Stand der Kentnisse entsprechend wurden die Aziditätsangaben in Säureäquivalenten gemacht und aus der Geschwindigkeit der Mutarotation auf die Dissoziationskonstanten zugesetzter Säuren und Basen geschlossen. Mit Ammoniak-Ammonchloridgemischen hat später Y. Osaka[4]) die OH'-Ionenkatalyse, C. S. Hudson[5]) mit 0·1 bis 0·001 norm. Chlorwasserstoffsäure die Katalyse durch $H^{\cdot}$-Ionen untersucht. Seine eigenen und Y. Osakas Ergebnisse hat C. S. Hudson in die Formel

$$k = 0{\cdot}0096 + 0{\cdot}258\,[H^{\cdot}] + 9750\,[OH'] \qquad (2)$$

zusammengefasst, welche die Geschwindigkeit der Mutarotation aus dem $[H^{\cdot}]$- und $[OH']$-Gehalt der Lösung zu berechnen gestatten soll. Eine theoretische Deutung dieser empirischen Gleichung hat C. S. Hudson nicht versucht, ebenso wenig J. M. Nelson und F. M. Beegle[6]), die unter teilweise elektrometrischer Kontrolle der $H^{\cdot}$-Ionenaktivität die Isomerisierung von Glukose und Fruktose bei verschiedenen Temperaturen zwischen $p_h = 1$ und $p_h = 7{\cdot}5$ gemessen haben.

Nach Nelson und Beegle ist die Geschwindigkeit der Mutarotation der Glukose zwischen $p_h = 2{\cdot}5$ und $p_h = 6{\cdot}5$ von der h unabhängig[7]). H. v. Euler und A. Hedelius (loc. cit. 5, S. 390) fanden dagegen bei Anwendung von 0·1 norm. Citratpuffern ein gut ausgeprägtes Minimum der Reaktionskonstanten bei $p_h = 3{\cdot}0$, in 0·01 norm. Citratgemischen bei $p_h = 3{\cdot}5$. Für salzfreie Lösungen wird das Stabilitätsmaximum der Glukose zu $3{\cdot}6 \pm 0{\cdot}2$ extrapoliert. Nach der Formel von C. S. Hudson sollte dagegen die Mutarotation bei $p_h = 4{\cdot}6$ am langsamsten verlaufen. Der bedeutende Unterschied ist, wie im Abschnitt B. gezeigt wird,

[1]) Chem. Ber. **16**, 2270 (1883); **17**, 1547 (1884).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **17**, 301 (1895).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **18**, 193 (1895) **22**, 424 (1897).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 661 (1900).
[5]) Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 1572 (1907).
[6]) Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 559 (1919).
[7]) h = Wasserstoffionenkonzentration, oh = Hydroxylionenkonzentration; vgl. L. Michaelis, Die Wasserstoffionenkonzentration, 2. Aufl., I. Teil, Berlin 1922, S. 10.

nicht auf eine Ungenauigkeit der Aziditätsangaben zurückzuführen, sondern es liegt eine spez. Wirkung der Citrationen vor.

Unsere mit verdünnten Salzsäure- und Bikarbonatlösungen ausgeführten Versuche (Fig. 1) ergeben bei 25° nahezu übereinstimmende Reaktionskonstanten zwischen $h = 10^{-3}$ und $h = 10^{-7}$. Innerhalb dieses Gebietes finden wir die geringste Reaktionsgeschwindigkeit bei $p_h = 4{\cdot}8$. Der alkalische Ast der Kurve ist gegenüber dem von J. M. Nelson und F. M. Beegle erhaltenen um etwa $0{\cdot}5\,p_h$-Einheiten nach rechts verschoben. Diese Abweichung mag durch den Unterschied der Versuchstemperaturen (37 gegen 25°) und dadurch zu erklären sein, dass die amerikanischen Autoren in diesem Gebiete die h nur kolorimetrisch geschätzt haben, während wir die $H^{\cdot}$-Aktivität in der Hasselbalchschen Schüttelelektrode bestimmten.

H. v. Euler und A. Hedelius (loc. cit. 5, S. 390) sowie H. v. Euler, K. Myrbäck und E. Rudberg[1]) nehmen an, dass die Reaktions- bzw. Umlagerungsgeschwindigkeit der α-Glukose proportional ist der in der Volumeinheit vorhandenen Menge der Glukoseionen, die durch die Salzbildung, einerseits mit Alkali, andererseits mit Säure entstehen. Sie deuten also das von ihnen gefundene Stabilitätsmaximum $h_0 = 2{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$ als isoelektrischen Punkt der Glukose und berechnen daraus unter Benutzung des für die Säuredissoziationskonstante des Traubenzuckers von L. Michaelis und P. Rona[2]) angegebenen Wertes $K_a = 6{\cdot}6 \cdot 10^{-13}$ die Basendissoziationskonstante K_b nach der von L. Michaelis[3]) abgeleiteten Gleichung

$$h_i = \sqrt{\frac{K_a}{K_b} \cdot K_w} \qquad (3)$$

der Grössenordnung nach bei 18° zu 10^{-19}.

Die Kurve der Fig. 1 zeigt indessen, dass nicht nur die Kationen und Anionen labil sind, dass vielmehr auch die ungeladenen Moleküle des Traubenzuckers Isomerisierung erleiden. Diese Kurve stellt die Superposition zweier Exponentialkurven und einer zur Abszissenachse parallelen Geraden dar. Die Auswertung der experimentellen Kurve ergibt, dass die Tangenten beider Äste im Verhältnis

$$\operatorname{tg} \alpha_1 : \operatorname{tg} \alpha_2 = 1 : 2{\cdot}1$$

stehen. Da nun die Dissoziationskurve eines Ampholyten völlig symmetrisch gebaut ist, schliessen wir, dass die spez. Umlagerungsgeschwindigkeit der Anionen diejenige der Kationen 2·1fach übertrifft.

[1]) Arkiv f. Kemi, Mineralogi och Geologi **8**, Nr. 28, S. 1—9 (1923).
[2]) Biochem. Zeitschr. **49**, 232 (1913).
[3]) Die Wasserstoffionenkonzentration, 2. Aufl., I. Teil, Berlin 1922, S. 57.

Für die Säuredissoziationskonstante sorgfältig gereinigter Glukose fanden wir (III, 3) bei 20° $K_a = 6{\cdot}6 \cdot 10^{-13}$ und auf 25° umgerechnet (vgl. III, 2) $K_a = 10{\cdot}5 \cdot 10^{-13}$. Es lässt sich daher für jede h die Konzentration der Glukoseanionen berechnen und es folgt, dass bei übereinstimmender Reaktionsgeschwindigkeit im sauren und im alkalischen Gebiet die Konzentrationen der Kationen und Anionen sich wie 2·1 : 1 verhalten müssen. Daraus lässt sich K_b auf folgende Weise berechnen:

Es wurde z. B. bei $p_h = 8{\cdot}19$, wo der Dissoziationsgrad als Säure $\alpha_a = 1{\cdot}63 \cdot 10^{-4}$ beträgt, eine Reaktionskonstante $k = 300 \cdot 10^{-4}$ gemessen. Dieselbe Umlagerungsgeschwindigkeit beobachteten wir in saurer Lösung bei $p_h = 1{\cdot}24$. Bei dieser Azidität beträgt der Dissoziationsgrad als Base α_b unserer Voraussetzung gemäss $\alpha_b = 2{\cdot}1 \cdot \alpha_a = 3{\cdot}42 \cdot 10^{-4}$, woraus für die Basendissoziationskonstante der Glukose nach der Formel

$$K_b = \frac{\alpha_b \cdot K_w}{h\,(1 - \alpha_b)} \tag{4}$$

$7{\cdot}5 \cdot 10^{-17}$ folgt. Der Mittelwert aus 7 Versuchsreihen (III, 2) beträgt

$$\underline{K_b = 7{\cdot}8 \cdot 10^{-17}\,(25^\circ.)}$$

Was die Genauigkeit des erhaltenen Wertes betrifft, so können wir sagen, dass sie erstens von der Zuverlässigkeit des K_a-Wertes und zweitens von der Genauigkeit des Tangentenverhältnisses 1 : 2·1 abhängt. Die maximalen Schwankungen von K_a betragen 1 : 2, diejenigen von $\operatorname{tg}\alpha_1 : \operatorname{tg}\alpha_2$ 1 : 1·5, so dass der wahre Wert von K_b zwischen $5 \cdot 10^{-17}$ und $15 \cdot 10^{-17}$ liegen dürfte. Es handelt sich hier zum ersten Male um eine Dissoziationskonstante, die kleiner als 10^{-15} ist, die daher der direkten experimentellen Bestimmung nicht mehr zugänglich ist, und doch mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 50\%$ angegeben werden kann.

Unsere Berechnungsweise unterscheidet sich von der von H. v. Euler und A. Hedelius (loc. cit. 5, S. 390), die für K_b 10^{-18} bis 10^{-20} finden, dadurch, dass wir den Gesamtverlauf der Kurve berechnen und nicht das — überdies auf unzulässige Weise extrapolierte — Stabilitätsmaximum dem isoelektrischen Punkt der Glukose gleichsetzen. Das Stabilitätsmaximum der α-Glukose fällt nämlich, wie weiter unten gezeigt wird, mit dem isoelektrischen Punkt dieses Zuckers nicht zusammen.

2. Berechnung der Mutarotations-p_h-Kurve.

Unter den soeben gemachten Voraussetzungen lässt sich eine theoretisch begründete Gleichung für die Geschwindigkeit der Muta-

rotation der α-Glukose in ihrer Abhängigkeit von der Wasserstoffzahl ableiten. Die messbaren Geschwindigkeitskonstanten k lassen sich als Funktion der Säure- und Basendissoziationskonstante, sowie der spez. Umlagerungsgeschwindigkeiten der Anionen und Kationen, sowie der elektrisch neutralen Moleküle des Traubenzuckers berechnen. Es bedeute:

$K_a = 10{\cdot}5 \cdot 10^{-13}$ = die Säuredissoziationskonstante der Glukose bei 25°,
$K_b = 7{\cdot}8 \cdot 10^{-17}$ = die Basendissoziationskonstante „ „ „ 25°,
$K_w = 1{\cdot}27 \cdot 10^{-14}$ = das Ionenprodukt des Wassers bei 25°,
α_a = den bei der jeweiligen h vorhandenen sauren Dissoziationsgrad, d. h. den in Form von Anionen vorliegenden Bruchteil des Zuckers,
α_b = den Dissoziationsgrad der Glukose als Base,
k_u = die Isomerisierungsgeschwindigkeit der undissoziierten Glukosemoleküle,
k_a = die Isomerisierungsgeschwindigkeit der Anionen,
k_b = „ „ „ Kationen.

Dann gilt

$$k = k_u + \alpha_a \cdot k_a + \alpha_b \cdot k_b. \tag{5}$$

Für die Dissoziationsgrade hat man

$$\alpha_a = \frac{K_a}{K_a + h} \quad \text{und} \quad \alpha_b = \frac{K_b}{K_b + \frac{K_w}{h}} \tag{6}$$

einzusetzen, woraus

$$k = k_u + \frac{K_a}{K_a + h} \cdot k_a + \frac{K_b}{K_b + \frac{K_w}{h}} \cdot k_b \tag{7}$$

folgt.

In dem der experimentellen Prüfung zugänglichen Gebiet (p_h = 0·7 bis 9·0) darf mit einer Annäherung von 1 : 1000 K_a neben h und K_b neben oh vernachlässigt werden:

$$k = k_u + \frac{K_a}{h} \cdot k_a + \frac{K_b \cdot h}{K_w} \cdot k_b. \tag{8}$$

k_u ist der experimentellen Bestimmung direkt zugänglich. Es entspricht dem Minimum der Mutarotationsgeschwindigkeit 0·0104 (t in Min., $\log_{10}$). Die spez. Umlagerungsgeschwindigkeit der Anionen k_a ergibt sich aus der Gleichung

$$k_a = \frac{k - k_u}{\alpha_a}, \tag{9a}$$

worin k die Geschwindigkeitskonstante bei jener h bedeutet, wo der Dissoziationsgrad α_a beträgt. Für die Isomerisierungsgeschwindigkeit der Kationen gilt entsprechend

$$k_b = \frac{k - k_u}{\alpha_b} . \tag{9b}$$

k_a und k_b geben die Geschwindigkeit der Mutarotation an, die man beobachten würde, wenn die Gesamtmenge des Traubenzuckers einmal in Form von Anionen, das andere Mal in Form von Kationen vorliegen würde.

Die Mittelwerte, die wir für k_a und k_b bei 25° in Abschnitt III, 2 berechnen, betragen

$$\underline{k_a = 113{\cdot}2,} \qquad \underline{k_b = 54{\cdot}4,}$$

während k_u bei derselben Temperatur $\underline{0{\cdot}0104}$ beträgt.

Es liegt hier der bemerkenswerte Fall vor, dass die Anionen und Kationen eines Körpers die nämliche Isomerisierung wie die undissoziierten Moleküle erleiden: Unabhängig von der h und von der Natur der reaktionsvermittelnden Molekülgattung entsteht immer aus α-Glukose dieselbe Gleichgewichtsmischung der α- und β-Formen des Zuckers. Aber die Geschwindigkeiten, mit denen die einzelnen Formen der Glukose reagieren, sind ungemein verschieden. Die Anionen lagern sich etwa 11000mal, die Kationen 5200mal rascher um, als die ungeladenen Moleküle.

Durch Einsetzen der angegebenen numerischen Werte in Gleichung (8) erhalten wir

$$k = 0{\cdot}0104 + 0{\cdot}334\, h + \frac{11{\cdot}85 \cdot 10^{-11}}{h}, \tag{10}$$

$$k = 0{\cdot}0104 + 0{\cdot}334\, [H^{\cdot}] + 9345\, [OH']. \tag{10'}$$

Man erkennt, dass die alte empirische Gleichung (2) von C. S. Hudson in Anbetracht der Unsicherheiten früherer Aziditätsangaben im alkalischen Gebiet sehr befriedigende Ergebnisse geliefert hat. In bezug auf die Proportionalität von $[H^{\cdot}]$ und Mutarotationsgeschwindigkeit ist zu bemerken, dass diese genau so wie es H. A. Fales und J. C. Morrell[1] für die Rohrzuckerinversion durch Salzsäure nachgewiesen haben, nur bei Katalysatorkonzentrationen von etwa 0·1 — 0·001 norm. genau erfüllt ist. Bei grösseren Aziditäten nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit in beiden Fällen stärker zu als es der elektromotorischen Aktivität der $H^{\cdot}$-Ionen entspricht. Der Faktor 0·334 ist somit für verschiedene p_h-Intervalle etwas verschieden.

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 2071 (1921).

3. **Vergleich von isoelektrischem Punkt und Stabilitätsmaximum.**

OH'-Ionen katalysieren also nach Gleichung (10′) etwa 28000mal stärker als $H^{\cdot}$-Ionen. Dieses Verhältnis kommt dadurch zustande, dass in Lösungen, von denen die eine ebensoviel $H^{\cdot}$-Ionen wie die andere OH'-Ionen enthält, $10.5 \cdot 10^{-13} : 7.8 \cdot 10^{-17} = 13500$mal mehr Anionen als Kationen gebildet werden, und dass die ersteren 2·1mal rascher reagieren.

Aus

$$\frac{dk}{dh} = 0 = 0.334 - \frac{11.85 \cdot 10^{-11}}{h_0^2} \tag{11}$$

ergibt sich für das Stabilitätsmaximum h_0 der Glukose

$$h_0 = 1.89 \cdot 10^{-5} \; (p_{h_0} = 4.72), \tag{12}$$

während der isoelektrische Punkt des Traubenzuckers nach Gleichung (3) bei

$$h_i = \sqrt{\frac{10.5 \cdot 10^{-13}}{7.8 \cdot 10^{-17}} \cdot 1.27 \cdot 10^{-14}} = 1.31 \cdot 10^{-5} \; (p_{h_i} = 4.88) \tag{13}$$

liegt.

Der isoelektrische Punkt würde nur dann mit dem Minimum der Reaktionsgeschwindigkeit übereinstimmen, wenn die spez. Reaktions- bzw. Umwandlungsgeschwindigkeiten der Kationen k_b und Anionen k_a gleich wären. Berechnet man daher aus dem Stabilitätsmaximum eines Ampholyten und aus der einen seiner Dissoziationskonstanten die andere nach Gleichung (3), so ist der erhaltene Wert noch mit dem Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten beider Ionenarten zu multiplizieren.

Zwischen dem Stabilitätsmaximum oder -minium h_0 eines amphoteren Elektrolyten und seinem isoelektrischen Punkt herrscht die Beziehung

$$\underline{h_0 = h_i \sqrt{\frac{k_a}{k_b}} = h_i \sqrt{\frac{\operatorname{tg} \alpha_a}{\operatorname{tg} \alpha_b}}}, \tag{14}$$

worin $\operatorname{tg} \alpha_a : \operatorname{tg} \alpha_b$ das Tangentenverhältnis der beiden Kurven bedeutet, welche der OH'- und $H^{\cdot}$-Katalyse entsprechen.

Die Formel (14) wird auch dann zu berücksichtigen sein, wenn etwa der isoelektrische Punkt eines Körpers aus dem p_h-Minimum der Viskosität, der Oberflächenspannung, des spezifischen Drehungsvermögens usw. bestimmt werden soll und die spez. Viskosität, optische Aktivität usw. für Kationen und Anionen verschieden ist. Es wird verständlich, dass die nach verschiedenen Verfahren erhaltenen Werte für den isoelektrischen Punkt nicht unerheblich differieren können. Derartige Abweichungen sind namentlich von H. Eckweiller, H. M. Noyes

und K. G. Falk[1]) an Aminosäuren beschrieben und auf Tautomerieerscheinungen zurückgeführt worden. Wenn die undissoziierten Moleküle des Ampholyten bzw. seine Zwitterionen in zwei verschiedenen Formen A_1 und A_2 (Laktam- und Laktimform) auftreten, und die Kationen nur die Konfiguration A_1, die Anionen dagegen die Konfiguration A_2 besitzen, so sollte

$$h_i = \sqrt{\frac{K_a}{K_b} \cdot K_w \cdot \frac{[A_1']}{[A_1]} \cdot \frac{[A_2]}{[A_2']}} \qquad (15)$$

an Stelle von (3) gelten. Diese Überlegung ist jedoch, wie L. Michaelis (loc. cit. 3, S. 393 und zwar S. 58) hervorhebt, unzutreffend. „Denn in unseren Experimenten bestimmen wir nie das Gleichgewicht zwischen den Ampholytionen und je einer Modifikation des unelektrischen Ampholytmoleküls, sondern nur zwischen den Ionen und den undissoziierten Ampholytmolekülen überhaupt, mit anderen Worten, unsere experimentell gefundenen Werte von K_a und K_b haben wie immer die Bedeutung der scheinbaren Dissoziationskonstanten. In diesem Fall aber bleibt meine Formel zu Recht bestehen, und etwaige Abweichungen des direkt bestimmten isoelektrischen Punktes und des aus den Dissoziationskonstanten berechneten müssen irgendwie anders aufgeklärt werden.“

Diese andersartige Aufklärung wird vielleicht in einzelnen Fällen die Gleichung (14) bringen. Um die Beträge zu veranschaulichen, um die sich die nach verschiedenen Methoden erhaltenen isoelektrischen Punkte unterscheiden können, seien die folgenden Berechnungen mit dem besonderen Vermerk mitgeteilt, dass wir in keinem der beiden Beispiele die vorliegenden Zahlen für eine quantitative Prüfung der Gleichung (14) für ausreichend erachten. Diese Prüfung soll an einfacheren Systemen vorgenommen werden, an denen über die wesentliche Voraussetzung der Theorie — die Symmetrie der Dissoziationskurven — gleichfalls entschieden werden kann.

1. Beispiel. Das Viskositätsminimum einer gereinigten Saccharaselösung fanden H. v. Euler und K. Josephson[2]) bei rund $h_0 = 3 \cdot 10^{-5}$. Aus den Zahlen der angeführten Arbeit ergibt sich, dass bei $h > h_0$

$$\operatorname{tg} \alpha_b = \frac{\Delta \eta}{\Delta h} = 0{\cdot}0055,$$

bei $h < h_0$

$$\operatorname{tg} \alpha_a = \frac{\Delta \eta}{\Delta h} = 1{\cdot}2 \text{ ist.}$$

---

1) Journ. Gen. Pysiol. 3, 291 (1921).

2) Zeitschr. f. physiol. Chemie **133**, 279 (1923/24) und zwar S. 289 ff.

Durch Einsetzen dieser Werte in (14) findet man $h_i : h_0 = 1 : 14{\cdot}8$, wonach der isoelektrische Punkt nicht bei $3 \cdot 10^{-5}$ sondern bei $2 \cdot 10^{-6}$ liegen würde.

2. Beispiel. Für eine von W. Pauli[1]) mitgeteilte Versuchsreihe über den Einfluss der h auf Glutinlösungen folgt umgekehrt $\mathrm{tg}\,\alpha_a : \mathrm{tg}\,\alpha_b = 58 : 11$, so dass die h des isoelektrischen Punktes 2·3mal grösser wäre als die des Viskositätsminimums.

B. Neutralsalzwirkungen.

Die Umlagerungsgeschwindigkeit der α-Glukose wird durch Zusatz von Neutralsalzen in zweifacher Weise beeinflusst. Erstens wird durch den Salzzusatz die thermodynamische Aktivität der $H^{\cdot}$-Ionen verändert und zweitens ergibt sich auch bei Berücksichtigung der p_h-Verschiebung eine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Nach H. Murschhauser[2]) wird durch Neutralsalze, z. B. durch $NaCl$, die Mutarotation in alkalischer Lösung gehemmt, in saurer dagegen gefördert. Entgegengesetzte Beeinflussbarkeit von $H^{\cdot}$- und OH'-Katalyse durch Salze hatte schon R. Höber[3]) am Beispiel der Esterverseifung beschrieben und diese Erscheinung ist neuerdings von G. Akerlöf[4]) und K. G. Karlsson[5]) eingehender untersucht worden. Nach K. G. Karlsson findet man unter Berücksichtigung der p_h-Verschiebung eine Beschleunigung der Methylacetathydrolyse durch KNO_3 und $NaCl$ auf beiden Seiten Stabilitätsmaximums. Anders bei der Mutarotation: Hier ist die vielfach untersuchte Reaktionsbeschleunigung durch Neutralsalze in saurer Lösung ausschliesslich auf die Zunahme der $H^{\cdot}$-Ionenaktivität zurückzuführen. Vergleicht man die Reaktionskonstanten, die sich mit und ohne Salz bei übereinstimmender $H^{\cdot}$-Aktivität ergeben, so findet man (Fig. 1), dass die Neutralsalze im ganzen untersuchten Gebiet nicht fördern, sondern im Gegenteil hemmen.

Die Grössenordnung des Salzeffektes steht mit der Annahme in Einklang, dass es sich um eine Reaktion zwischen ungeladenen Molekülen und Ionen handelt, also bei $p_h < 3$ etwa um die Reaktion

$$Gl + H^+ \rightleftarrows GlH^+,$$

---

[1]) Kolloidzeitschr. **12**, 222 (1913).

[2]) Biochem. Zeitschr. **126**, 40 (1921/22); **128**, 215 (1922).

[3]) Beiträge z. chem. Physiol. u Pathol. **11**, 35 (1907); Chem. Zentralbl. **1908**, I, 192.

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 260 (1921).

[5]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **119**, 69 (1921).

d. h. um das basische Dissoziationsgleichgewicht der Glukose Gl[1]. Es soll ferner die Reaktionsgeschwindigkeit k der Aktivität der GlH^+-Moleküle, die sich aus dem thermodynamischen Massenwirkungsgesetz

$$C_{Gl} \cdot f_0 \cdot C_{H^+} \cdot f_1 = c_1 \cdot C_{GlH^+} \cdot f'_1$$

ergibt, proportional sein

$$k = c_2 \cdot C_{GlH^+} \cdot f'_1 = c_3 \cdot C_{Gl} \cdot f_0 \cdot C_{H^+} \cdot f_1, \quad (16)$$

worin die C-Glieder die Konzentrationen der durch die Indizes bezeichneten Reaktionsteilnehmer, f_0, f_1 und f'_1 deren Aktivitätskoeffizienten bezeichnen. Wir nehmen also im Gegensatz zu N. J. Brönsted[2] an, dass die Reaktionsgeschwindigkeit nicht der Konzentration sondern der Aktivität der reaktionsvermittelnden Molekülart proportional ist.

Nach N. J. Brönsted, der z. B. (loc. cit., S. 183) für die ganz analoge Rohrzuckerinversion

$$k = c_2 \cdot C_{RH^+} \frac{f_1}{f_1} = c_3 \cdot C_R \cdot C_{H^+} \cdot f_0 \quad (17)$$

schreibt, müsste nämlich die Reaktionsgeschwindigkeit auch bei der H^+-Katalyse durch Salze der Änderung des Aktivitätskoeffizienten f_0 der ungeladenen Moleküle proportional geändert werden. Das trifft jedoch, wie aus den Tabellen 8 und 9 des experimentellen Teils hervorgeht, im vorliegenden Fall nicht zu. Das Beispiel der Mutarotation erscheint uns gerade dadurch lehrreich, dass sich der Einfluss der Neutralsalze auf die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. auf die Aktivität f_0 der ungeladenen Moleküle neben f_1 und f'_1 gesondert bestimmen lässt. Es zeigt sich nun dabei, dass der Einfluss des Salzes in beiden Fällen ein durchaus verschiedener ist. 1 norm. $LiCl$ verzögert z. B. zwischen $p_h = 3$ und $p_h = 6$ um etwa 10 %, während es in $^1/_{100}$ norm. HCl ohne jegliche Wirkung ist und in $^1/_{10}$ norm. HCl eine Reaktionsbeschleunigung von 30 % bewirkt. Wir schliessen daraus, dass neben der Änderung von f_0 auch noch die Änderung des Aktivitätskoeffizienten f_1 der H^+-Ionen zur Geltung kommt, die sich nach der hier aufgestellten Hypothese über die Proportionalität von chemischer Reaktionsgeschwindigkeit und Aktivität der Reaktionszwischenprodukte

[1] Für die folgende Ableitung ist es belanglos, ob die Reaktion $Gl + H^+ \rightarrow GlH^+$ geschwindigkeitsbestimmend ist und die Umlagerung der GlH^+-Moleküle unmessbar rasch erfolgt, oder ob sich — was wir für wahrscheinlicher halten — das Gleichgewicht $Gl + H^+ \rightleftarrows GlH^+$ sehr rasch einstellt und die messbaren Reaktionskonstanten der Isomerisierung der GlH^+-Teilchen entsprechen.

[2] Zeitschr. f. physik. Chemie **102**, 169 (1922); N. Bjerrum, Zeitschr. f. physik. Chemie **108**, 82 (1923/24).

nicht mehr, wie in den Brönstedschen Formeln gegen die Änderung von f'_1 heraushebt[1]).

Die bisherigen Überlegungen beziehen sich auf den Vergleich von Säurelösungen gleicher Titrationsazidität mit und ohne Salz. Vergleicht man Punkte gleicher H^+-Aktivität, so kann man für die durch das Salz bewirkte Geschwindigkeitsänderung Δk in erster Näherung[2])

$$\Delta k = c_3 \cdot C_{Gl} \cdot f_0 \cdot C_{H^+} \cdot f_1 - c_4 \cdot C_{Gl} \cdot C_{H^+} \cdot f_1 = c_5 (f_0 : f_1 - f_1), \quad (18)$$

schreiben, wenn f_0 der Glukose für salzfreie Lösungen $= 1$ gesetzt wird.

Die fragliche Differenz Δk sollte somit bei unverändertem f_0 um so grösser sein, je grösser f_1 ist[3]).

Diese Schlussfolgerung lässt sich an Hand der Mutarotation experimentell prüfen. $NaCl$ und $LiCl$ hemmen nämlich im Stabilitätsmaximum gleich stark. Man kann also für beide Salze mit demselben f_0 rechnen. Erhöht man nun die Wasserstoffionenkonzentration, so wird die durch eine bestimmte Salzmenge bewirkte Änderung der H^+-Aktivität immer grösser, und zwar übertrifft nach unseren Messungen das Li^+ das Na^+ in dieser Hinsicht etwa 4fach. Da $f_0^{Salz} : f_0^{H_2O} < 1$ und bei gleichen molaren Konzentrationsverhältnissen $f_1^{Li} > f_1^{Na}$ ist, sollte nach (18) die unter Berücksichtigung der p_h-Verschiebung gefundene Hemmung durch Li^+ mit steigender Azidität stärker zunehmen als die Hemmung durch Na^+. Diese Schlussfolgerung finden wir (III, 4.) vollkommen bestätigt. Während 1 norm. $LiCl$ und 1 norm. $NaCl$ bei $p_h = 3 - 6$ die Mutarotation der α-Glukose um 10% verlangsamen, findet man bei $p_h = 0.78$ durch $LiCl$ mindestens 40%ige, durch $NaCl$ aber nur 14%ige Reaktionsverzögerung[4]).

Welches sind nun die Molekülgattungen der zugefügten Salzlösungen, welche die Aktivität der Glukose und ihrer Ionen beeinflussen? Es lässt sich zeigen, dass es die Ionen sind, unter denen gewissen Anionen ausgesprochen spezifische Wirkungen zukommen. Das geht be-

[1]) Es ist natürlich auch denkbar, dass f_1 und f'_1 die bei Brönsted gleichgesetzt werden, recht verschieden stark beeinflusst werden. Die Proportionalitätsfaktoren c_2, c_3 ... halten wir vorerst für unabhängig vom Salzgehalt; d. h. die absolute Reaktionsgeschwindigkeit soll durch die Temperatur und Aktivität der reaktionsvermittelnden Molekülgattungen eindeutig gegeben sein.

[2]) Streng genommen bleibt bei diesem Vergleich nur das Produkt $C_{H^+} \cdot f_1$ konstant.

[3]) Und zwar ist der Ausdruck negativ für $f_0^{Salz} < f_0^{H_2O}$ (d. h. für $f_0 < 1$; Beispiel: Mutarotation), positiv für $f_0^{Salz} > f_0^{H_2O}$ (d. h. $f_0 > 1$; Beispiel: Esterverseifung).

[4]) Die Unterschiede zwischen Na^+, K^+, Rb^+ und Cs^+ sind im vorliegenden Falle für die Beobachtung dieses Effektes zu gering.

sonders deutlich aus der Mutarotation der α-Glukose in Acetatgemischen hervor: Die p_h-Kurve der Mutarotation stimmt zwischen $p_h = 3$ und $p_h = 7$ mit der Dissoziationskurve der Essigsäure überein (Fig. 3). Es sind also nur die Acetationen wirksam.

Ganz ähnlich steht es mit der Mutarotation in Phosphatgemischen. Auch hier wird durch den Salzgehalt der Lösung nicht etwa eine Verschiebung der Kurve, die der reinen OH'-Katalyse entspricht, bewirkt. Die Zunahmen der Mutarotationsgeschwindigkeit sind nicht mehr der OH'-Konzentration, sondern der Aktivität der sekundären Phosphationen proportional (Tab. 12a), wobei die Aktivität der HPO_4''-Ionen dem Na_2HPO_4-Gehalt der Lösung entspricht: Der Parameter unserer Kurve liegt bei $p_h = 6{\cdot}75$ in guter Übereinstimmung mit dem von G. A. Abbott und W. C. Bray[1]) erhaltenen Wert für die zweite Dissoziationskonstante der Phosphorsäure $k_2 = 1{\cdot}95 \cdot 10^{-7}$ (25°) und weicht um nahezu 100 % von dem von L. Michaelis und T. Garmendia[2]) unter Berücksichtigung der Dissoziationsgrade nach der klassischen Theorie berechneten Werte $k_2 = 0{\cdot}88 \cdot 10^{-7}$ (25°) ab.

Bei Anwendung von Citratgemischen nach S. P. L. Sörensen beobachteten wir ein Maximum der Mutarotationsgeschwindigkeit bei $p_h = 6{\cdot}5$. Diese in Fig. 3 dargestellte Erscheinung kommt offenbar dadurch zustande, dass in den genannten Pufferlösungen der Citratgehalt von $p_h = 5$ an abnimmt und dass den sekundären Citrationen ein grösseres Wirkungsvermögen zukommt als den tertiären Ionen der Zitronensäure. Wäre nämlich die spezifische Wirkung der dreiwertigen Ionen grösser als die der zweiwertigen, so müsste im untersuchten Gebiet die Reaktionsgeschwindigkeit mit abnehmender h dauernd ansteigen, da die zunehmende Dissoziation der sekundären Ionen ($k_3 = 7{\cdot}0 \cdot 10^{-7}$)[3]) die Abnahme des Gesamtgehalts an Citrat mehr als ausgleichen würde. Trägt man die Zunahmen der Mutarotationsgeschwindigkeit zwischen $p_h = 3$ und $p_h = 5$ als Funktion des Citratgehalts der Lösungen auf, so erhält man eine gerade Linie, die jedoch nicht durch den Ursprung geht, sondern die Abszisse bei einer Molarität von etwa 0·025 zu schneiden scheint (Fig. 4). Zu einer quantitativen Berechnung der Citratkurve steht die Kenntnis der zweiten und dritten Dissoziationskonstante der Zitronensäure bei 25° aus.

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 729 (1909).

[2]) Biochem. Zeitschr. **67**, 31 (1914).

[3]) W. A. Smith, Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 257 (1898).

Vergleicht man die Mutarotation von α-Laktose, α-Glukose, α-Galaktose und β-Mannose in Citratlösungen (Fig. 5), so findet man, dass die minimale Umlagerungsgeschwindigkeit um so grösser ist, je kleiner die entsprechende h ist.

Zucker	$k \cdot 10^4_{\text{min.}}$	$p_{h\,\text{min.}}$
α-Laktose	88	2·9
α-Glukose	125	3·1
α-Galaktose	154	3·5
β-Mannose	359	3·7

Eine Ausnahme bildet in dieser Hinsicht nur die von uns untersuchte Pentose. Das Mutarotationsminimum der Arabinose ($k \cdot 10^4 = 499$) liegt bei $p_h = 3{\cdot}2$.

C. Zur Theorie der Mutarotation.

Seit Entdeckung der β-Glukose durch C. Tanret[1]) wird die Ursache der Mutarotation allgemein in der Einstellung eines Gleichgewichts zwischen den α- und β-Formen der Zucker, welche die beiden nach dem Formelbilde von Tollens[2]) möglichen Diastereomeren darstellen, erblickt[3]):

```
    H     OH                      HO     H
     \   /                          \   /
      C ——————— O                     C ——————— O
α     |         |      ⇄     β        |         |
     HC—OH                          H—C—OH
      |                               |
```

Es gibt zahlreiche Hypothesen, die das Wesen dieser Umlagerungserscheinung erklären wollen. Nach C. S. Hudson[4]) soll α-Glukose in wässriger Lösung momentan in ein Hydrat übergehen (I), das langsam in β-Glukose und Wasser zerfällt (II):

$$\alpha\text{-Zucker} + H_2O \underset{\text{I}}{\rightleftarrows} \text{Monohydrat} \underset{\text{II}}{\rightleftarrows} \beta\text{-Zucker} + H_2O.$$

Abgesehen davon, dass kein Grund dafür einzusehen ist, warum das Hydratationsgleichgewicht der α-Glukose sich unmessbar rasch, das der

[1]) Bull. Soc. Chim. [3], **13**, 733 (1895).

[2]) Chem. Ber. **16**, 922 (1883).

[3]) Über die Zuordnung beider Formeln zu α- und β-Glukose vgl. R. Kuhn und H. Sobotka, Zeitschr. f. physik. Chemie **109**, 65 (1924) und zwar S. 70.

[4]) Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 889 (1910).

β-Glukose dagegen langsam einstellen sollte (bei Maltose müsste das Gegenteil zutreffen), ist die Theorie Hudsons von J. Gillis[1]) auf Grund von Löslichkeitsmessungen abgelehnt und von A. E. Kossuth[2]) auf Grund refraktometrischer Untersuchungen in Zweifel gezogen worden.

Die Annahme einer stöchiometrischen Wasseranlagerung vermeiden die Theorien von T. M. Lowry[3]) und von E. F. Armstrong[4]), denen zufolge die Umlagerung der beiden Stereoisomeren ineinander über ein nur intermediär auftretendes Hydrat erfolgt. Nach T. M. Lowry bildet sich dabei unter Öffnung des Sauerstoffringes ein Aldehydhydrat

```
 HO      C=O      (+ H2O)     HO  HO—C—OH      (— H2O)     O———————C—OH
 |       |        ——————>     |        |       ——————>     |       |
—C—     —C—       <——————    —C—      —C—      <——————    —C—     —C—
   \    /         (— H2O)       \     /        (+ H2O)       \    /
     C                             C                           C
    / \                           / \                         / \
(Aldehydform)                                          (α- und β-Glukose)
```

während sich E. F. Armstrong für das intermediäre Auftreten eines Oxoniumhydrats ausspricht:

```
                                OH
          /H                    |          /H                          /OH
 O———————C                  H—O———————C                    O———————C
 |       | \OH    (+ H2O)       |       | \OH   (— H2O)     |       | \H
—C—     —C—       ——————>      —C—     —C—      ——————>    —C—     —C—
   \    /         <——————        \     /        <——————      \    /
     C            (— H2O)          C            (+ H2O)        C
    / \                           / \                         / \
(α-Glukose)                                              (β-Glukose)
```

Eine experimentelle Stütze für die Anschauung E. F. Armstrongs glaubten J. C. Irvine und E. St. Steele[5]) aus der Änderung der Leitfähigkeit der Tetramethylglukose in Borsäurelösungen während der Mutarotation ableiten zu können. Ihre Versuchsergebnisse werden jedoch von J. Böeseken und H. Couvert[6]) bestritten. Im Verlaufe der Mutarotation ist keine abnorme Leitfähigkeitsänderung, die für das Auftreten nachweisbarer Mengen eines Oxoniumhydroxyds sprechen

---

1) Rec. Trav. Chim. d. Pays-Bas **39**, 88 (1920).
2) Fermentforschung VI, 302 (1922).
3) Journ. Chem. Soc. **83**, 1314 (1903).
4) Journ. Chem. Soc. **83**, 1305 (1903).
5) Journ. Chem. Soc. **107**, 1230 (1915).
6) Rec. Trav. Chim. d. Pays-Bas **40**, 354 (1921).

würde, zu beobachten, sondern die Leitfähigkeitszunahmen gehen der Änderung des optischen Drehungsvermögens parallel.

In einer vor kurzem erschienenen Mitteilung haben J. W. Baker, Ch. K. Ingold und J. F. Thorpe[1]) die Mutarotation der Tetraacetylglukose in absolut wasserfreiem Methylalkohol und ihre Abhängigkeit von kleinen Wasserzusätzen beschrieben. Es wurde gefunden, dass die Reaktionskonstanten mit zunehmendem Wassergehalt ($25 - 100 \cdot 10^{-5}$ Mole) anfangs ein klein wenig absinken, um weiterhin konstant zu bleiben, während bei Gültigkeit der Hydrattheorien die Reaktionskonstanten dem H_2O-Gehalt proportional ansteigen müssten. Baker, Ingold und Thorpe schliessen, „that the mutarotation of sugars is essentially a tautomeric phenomenon, and that neither analytical nor sub-analytical traces of water, intervene in the manner suggested by Lowry and Armstrongs hypotheses".

Die Mutarotation ist somit entweder durch eine Ring-Kettentautomerie bzw. durch eine Oxo-Cyklodesmotropie im Sinne von P. Jacobson und R. Stelzner[2]) zu erklären

```
                 H                            H
                 |                            |
   HO           C=O             O ---------- C—OH
   |             |              |            |
  —C—           —C—     ⇄      —C—          —C—
     \         /                  \        /
        C                             C
       / \                           / \
  (Aldehydform)                 (α- und β-Formen)
```

oder durch unmittelbaren Platzwechsel der Substituenten am C-Atom 1, der ohne Ringöffnung erfolgt (geometrical inversion):

```
                  H                             OH
   O ---------- C<                O ---------- C<
   |            |  OH             |            |  H
  —C—          —C—       ⇄       —C—           C—
     \        /                     \        /
         C                              C
        / \                            / \
     (α-Form)                       (β-Form)
```

[1]) Journ. Chem. Soc. **125**, 268 (1923/24).

[2]) In Meyer-Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie 2. Aufl., I. 2, S. 886, 915.

Gegen eine stöchiometrische, aber auch gegen eine intermediäre Wasseranlagerung scheint uns vor allem die Unabhängigkeit der Mutarotationskonstanten von der Konzentration der Zuckerlösungen zu sprechen. Während bei der Inversion des Rohrzuckers durch Mineralsäuren die Reaktionskonstanten mit zunehmender Zuckerkonzentration stark ansteigen, und dieser Effekt, wie C. M. Jones und W. C. Mc. Lewis[1]) gezeigt haben, aus der Änderung der H^+-Ionen- und H_2O-Aktivität quantitativ berechnet werden kann, findet man bei der Mutarotation keine die Versuchsfehler mit Bestimmtheit übersteigende Änderung der Reaktionskonstanten beim Übergang von 2—50 %igen Glukoselösungen.

Die Rohrzuckerinversion unterscheidet sich freilich von der Mutarotation, wenn man von C. S. Hudsons Theorie absieht, dadurch, dass im letzteren Fall eine stöchiometrische Aufnahme oder Abgabe von Wasser nicht stattfindet. Man kann jedoch die Wirkung der H^+-Ionen bei der Inversion mit derjenigen des Wassers bei der nach Lowrys und Armstrongs Schema erfolgenden Mutarotation vergleichen. Bei intermediärer Hydratbildung müsste sich dann die aus den Dampfspannungen berechnete Aktivitätsänderung des Wassers in ähnlichem Masse bemerkbar machen wie bei der Hydrolyse des Rohrzuckers; d. h. die Reaktionskonstanten müssten beim Übergang von 2—50 %igen Lösungen eine Änderung von etwa 20 % erfahren. Das ist jedoch nicht der Fall.

Wir glauben auf diesem Wege die für die Tetraacetylglukose in methylalkoholischer Lösung von J. W. Baker, Ch. K. Ingold und J. F. Thorpe widerlegte Hydrattheorie der Mutarotation auch für den Traubenzucker selbst, und zwar in wässriger Lösung, sehr unwahrscheinlich machen zu können.

D. Über die Konstitution der Glukose und ihrer Ionen.

Das spezifische Drehungsvermögen der Glukose wird durch Alkalien in zweifacher Weise beeinflusst. Man beobachtet zunächst eine spontane Erniedrigung des Rotationsvermögens[2]), an die sich ein langsamer weiterer Rückgang der Drehung anschliesst, der durch die zuerst von C. A. Lobry de Bruyn und A. van Ekenstein[3]) genauer beschriebene Umwandlung des Traubenzuckers in Mannose, Fruktose

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **117**, 1120 (1920).
[2]) Vgl. auch H. Euler, Chem. Ber. **39**, 344 (1906).
[3]) Rec. Trav. Chim. d. Pays-Bas **14**, 203 (1895); **16**, 257 (1897).

und andere Zuckerarten, sowie in verschiedene Oxysäuren verursacht wird. Beide Erscheinungen sind, wie kürzlich J. Groot[1]) gezeigt hat, nur in einem gewissen Gebiet der h umgekehrt proportional. Mit steigender OH'-Konzentration strebt sowohl die spontane Rotationserniedrigung als auch die Geschwindigkeit der Lobry de Bruynschen Umlagerung einem Grenzwert zu und zwar ist die Konzentrationsabhängigkeit in beiden Fällen nahezu dieselbe. In 0·333 norm. Glukoselösung wird z. B. nach J. Groot die Hälfte der maximalen, momentan erfolgenden Drehungsänderung bei 25° durch etwa 0·16 norm. KOH bewirkt. In naher Übereinstimmung damit wurde die Hälfte der maximalen Reaktionskonstanten für die Lobry de Bruyn-Reaktion bei einem KOH-Gehalt von 0·17 norm. beobachtet[2]).

Wir haben aus den Tabellen von J. Groot die Parameter für die Lobry de Bruynsche Umlagerung und für die spontane Rotationserniedrigung berechnet und gefunden, dass sie mit dem Parameter der elektromotorisch gemessenen OH'-Bindung sehr nahe übereinstimmen müssen. Die p_h-Abhängigkeit aller drei Erscheinungen steht mit dem Massenwirkungsgesetz in Einklang. Bei $h = 10{\cdot}5 \cdot 10^{-13}$ (25°), wo auf Grund der potentiometrischen Messungen die Hälfte des Traubenzuckers in ionisierter Form vorliegt, wird auch die Hälfte der maximalen, spontanen Rotationserniedrigungen und die Hälfte der maximalen Geschwindigkeit der Lobry de Bruyn-Reaktion beobachtet.

Nach der in Abschnitt B, 1 entwickelten Auffassung müsste bei dieser h auch die Hälfte der maximalen Mutarotationsgeschwindigkeit im alkalischen Gebiet zu beobachten sein. Doch entzieht sich diese Schlussfolgerung der experimentellen Prüfung. — Bei $p_h = 12$ beträgt nämlich die Halbwertszeit der α-Glukose nur noch 0·32 Sekunden.

Die eben beschriebenen Erscheinungen lassen sich also auf eine gemeinsame Ursache zurückführen: die Ionisierung des Traubenzuckers. Die Abdissoziation des ersten $H^{\cdot}$-Ions scheint unmessbar rasch zu verlaufen. Wenn dies auch auf elektrometrischem Wege infolge der langsamen Einstellung der Potentiale nicht direkt nachgewiesen werden kann, so darf man dies wohl aus der grossen Geschwindigkeit, mit der die primären Drehungsänderungen vor sich gehen, folgern.

---

[1]) Biochem. Zeitschr. **146**, 72 (1924).

[2]) Dass die KOH-Konzentrationen im letzten Fall ein wenig höher sind, dürfte mit der Bildung von Säuren bei der langdauernden Einwirkung der Lauge auf den Zucker zusammenhängen.

Die Glukose, die in unelektrischem Zustand $[\alpha]_D = +52.8^\circ$ aufweist, besitzt in Form ihrer Anionen[1]) $[\alpha]_D = +41.5^\circ$.

Es fragt sich nun, ob diese Verschiedenheit des Drehungsvermögens durch eine konstitutive Verschiedenheit der Glukose und ihrer Ionen zu erklären ist. L. Michaelis[2]) hat wiederholt die Ansicht vertreten, „dass die Ionen Enolform haben müssen", wobei für das Enol die von A. Wohl und C. Neuberg[3]) in Erwägung gezogene Formulierung angenommen wird. Diese Ansicht halten wir jedoch für unzutreffend. Ihr zufolge müssten nämlich Glukose, Fruktose und Mannose in alkalischen Lösungen, deren OH'-Gehalt für die vollständige Ionisierung der genannten Zucker ausreicht (z. B. 0·1 norm. Zucker in 0·3 norm. KOH), gleich stark drehen. Das ist aber auch nicht annähernd der Fall. Die primär entstehenden Anionen der Glukose sind vielmehr dem Traubenzucker noch eindeutig zugeordnet und es trifft dies zweifellos bei anderen Hexosen gleichfalls zu. J. Groot führt den Unterschied des Drehungsvermögens von Glukose in wässriger und in alkalischer Lösung auf eine unter Wasseraufnahme erfolgende Öffnung des Hydrofuranringes zurück, wobei das H-Atom der am vierten C-Atom befindlichen OH-Gruppe durch Alkali substituiert werden soll. Diese Stelle des Traubenzuckers kommt jedoch für die Abdissoziation des ersten $H^{\cdot}$-Ions nicht in Betracht. Es ist nämlich kaum einzusehen, dass der bedeutende Unterschied der Säuredissoziationskonstanten, der sich zwischen den Hexosen und Glukosiden ergibt (durchschnittlich 1—2 Zehnerpotenzen)[4]) durch den Einfluss der am C-Atom 1 haftenden

[1]) B. Bleyer und H. Schmidt [Biochem. Zeitschr. **141**, 278 (1923) und zwar S. 281] halten die Vermutung für nicht zu gewagt, dass unter dem Einfluss von OH'-Ionen das α-β-Gleichgewicht nach der Seite der niedrig drehenden Modifikation verschoben wird und sie sind geneigt, die Änderung des Drehungsvermögens durch Salze auf dieselbe Ursache zurückzuführen. Für die Salze werden wir jedoch im experimentellen Teil (III, 5.) den Nachweis erbringen, dass sie auf das Gleichgewicht zwischen α- und β-Glukose keinen bedeutenden Einfluss ausüben. Wir halten auch eine Gleichgewichtsverschiebung zwischen α- und β-Form durch OH'-Ionen für unwahrscheinlich. Die Übereinstimmung der Parameter für die Drehungserniedrigung und für den Ionisierungsgrad lässt sich mit der Annahme von Bleyer und Schmidt kaum in Einklang bringen. Das Drehungsvermögen der Glukose strebt in alkalischer Lösung dem Grenzwert $+41.5^\circ$ und nicht dem spezifischen Drehungsvermögen der β-Glukose $+19^\circ$ zu.

[2]) L. Michaelis und P. Rona, Biochem. Zeitschr. **47**, 447 (1913); L. Michaelis und M. Rothstein, Biochem. Zeitschr. **105**, 60 (1920) und zwar S. 61 f.; L. Michaelis, loc. cit. 3, S. 393 und zwar S. 31.

[3]) Cem. Ber. **33**, 3095 (1900) und zwar Anm. S. 3099.

[4]) L. Michaelis und P. Rona, loc. cit. 2, S. 393; L. Michaelis, Chem. Ber. **46**, 3683 (1913); R. Kuhn und H. Sobotka, loc. cit. 3, S. 403.

Alkoxylreste auf die vom vierten *C*-Atom getragene *OH*-Gruppe bedingt wird. Überdies steht die Annahme einer Addition von H_2O bei der Ionisierung im Widerspruch zu der im voranstehenden Abschnitt begründeten Theorie der Mutarotation, die in alkalischer Lösung gleichfalls über die Anionen der Glukose zu verlaufen scheint.

Über die Konstitution der einwertigen Anionen der Glukose entscheiden somit die folgenden Umstände:

1. Die Abdissoziation des $H^{\cdot}$-Ions erfolgt an der *OH*-Gruppe des ersten *C*-Atoms (Vergleich der Dissoziationskonstanten der Zucker und Glukoside).

2. Die räumliche Lagerung der *OH*-Gruppe am *C*-Atom 2 bleibt erhalten (das spezifische Drehungsvermögen der Glukose-, Fruktose- und Mannose-Ionen ist verschieden).

3. Es findet keine Wasseranlagerung statt (Theorie der Mutarotation).

Diesen Erwägungen entspricht das folgende Formelbild

```
H     O-                -O     H
  \  /                    \  /
   C ——— O     <==>        C ——— O
   |     |                 |     |
H—C—OH                    HC—OH
   |                       |
```

wobei die Frage nach der Lagerung des Sauerstoffringes vorerst unentschieden bleibt. Eine Formulierung mit offener *C*-Kette kommt, wenn man die Möglichkeit einer Addition von H_2O ausschliesst, nicht in Betracht. Die spontane Rotationserniedrigung in alkalischer Lösung k a n n mit einer Umlagerung der Sauerstoffbrücke verknüpft sein, sie b r a u c h t e s a b e r n i c h t. Man weiss, dass das Drehungsvermögen organischer Säuren von ihrem Dissoziationsgrade stark abhängen kann, auch wenn keine Tautomerieerscheinungen in Betracht kommen, z. B. bei Äpfelsäure oder Weinsäure, bei denen das Drehungsvermögen für die primären und sekundären Salze in verdünnter wässeriger Lösung untereinander und von dem der freien Säure stark differiert[1]. Auch die Einwirkung von Alkylierungsmitteln in alkalischer Lösung hat noch keine Anhaltspunkte für eine Umlagerung der Sauerstoffbrücke bei der Glukose ergeben.

Für den Reaktionsmechanismus der L o b r y d e B r u y n schen Umlagerung ergibt sich, dass die Geschwindigkeit dieser Reaktion einer

---

[1] H. L a n d o l t, Das optische Drehungsvermögen, 2. Aufl., Braunschweig 1898, S. 191 ff.

Ionengattung proportional ist, die nicht, wie bisher angenommen wurde[1], Enolstruktur im Sinne von A. Wohl und C. Neuberg haben kann. Es fragt sich daher, ob eine Enolisierung des Zuckermoleküls zur Erklärung der gegenseitigen Umwandlung der Hexosen ineinander überhaupt angenommen werden kann.

Hierzu ist folgendes zu bemerken. Wenn wirklich die Reaktion über Ionen von Enolstruktur verläuft, so könnten diese nur in sehr geringer Menge neben den oben formulierten Zuckerionen vorhanden sein und sie müssten die gleiche Zahl elektrischer Ladungen tragen wie diese. Wären nämlich die Enolionen z. B. doppelt negativ geladen, so müsste der p_h-Parameter der Lobry de Bruyn-Reaktion ein anderer sein, als derjenige der elektromotorisch gemessenen Ionisierung. Mit anderen Worten: Das Gleichgewicht zwischen den primär gebildeten Ionen und den Enolionen muss unabhängig von der p_h sein. Dieses Gleichgewicht muss sich überdies sehr langsam einstellen. Denn wenn auch nur ein sehr geringer Bruchteil des Zuckers Enolform hat, so würden sich bei momentaner Einstellung des Gleichgewichts auch die Gleichgewichte zwischen Enolionen und den primären Ionen von Fruktose, Mannose usw. sehr rasch einstellen und die gesamte Reaktion im Gegensatz zur Erfahrung unmessbar rasch verlaufen.

Wir kommen somit zu dem Ergebnis, dass die Enoltheorie der Lobry de Bruyn-Reaktion wohl möglich ist, dass sie jedoch einer Reihe weiterer Hilfsannahmen bedarf, über deren Berechtigung erst künftige Untersuchungen entscheiden können. Das wichtigste Argument zugunsten der Enoltheorie erblicken wir im Verhalten der Zucker gegen Permanganat in alkalischer Lösung (vgl. weiter unten), das für eine langsame Bildung der Enolionen aus den primären Anionen, wie sie eben auf Grund kinetischer Überlegungen verlangt wurde, spricht.

Es steht andererseits nichts im Wege, die gegenseitige Umlagerung der Hexosen zu der von E. Fischer[2]) beschriebenen Umlagerung Glukonsäure ⇄ Mannonsäure in Beziehung zu setzen, bei der uns die Bildung eines enolartig gebauten Körpers wenig wahrscheinlich ist. Wir möchten daher die Möglichkeit noch nicht ausschliessen, dass nicht nur am C-Atom 1 ein unmittelbarer Platzwechsel der OH-Gruppe stattfindet (Mutarotation), sondern dass sich auch am zweiten C-Atom und zwischen dem 1. und 2. C-Atom ähnliche Vorgänge abspielen.

---

1) V. Meyer und P. Jacobson, Lehrb. d. organ. Chemie, 2. Aufl., I. Band, 2. Teil, 3. Abt., S. 917 f.

2) Chem. Ber. **23**, 799 (1890).

Mit dem elektrischen Ladungszustand des Zuckermoleküls steht sein Verhalten gegen chemische Agenzien, von denen wir zunächst die Einwirkung von Kaliumpermanganat etwas näher geprüft haben, in bemerkenswertem Zusammenhang. Diese Reaktion haben E. F. Armstrong und Th. P. Hilditch[1]) in reinem Wasser und in $^1/_{18}$ norm. *NaOH* und $^1/_{10}$ norm. *HCl* durch Beobachtung der Entfärbungszeiten verfolgt und aus dem Vergleich mit dem Verhalten von Körpern bekannter Konstitution Schlussfolgerungen auf die Konfiguration der Zucker in saurer und alkalischer Lösung gezogen. Nach Armstrong und Hilditch soll zwischen Mutarotation und Permanganatreaktion kein Zusammenhang bestehen. „The alterations in structure which we have followed by the changes in reducing power are clearly in no way related to those known as mutarotation. Whereas the former take place instantaneously in the present of acid, and more slowly in the presence of alkali, mutarotation is brought about immediately in the presence of alkali and more slowly in the presence of acid".

Diese Schlussfolgerung täuscht. Wir haben die Reduktion von Kaliumpermanganat durch Glukose in Phosphatgemischen genau bekannter Azidität untersucht und quantitative Übereinstimmung mit der Mutarotations-p_h-Kurve gefunden (Fig. 7).

Das Minimum des Reduktionsvermögens erstreckt sich über das nämliche Aziditätsgebiet wie das Minimum der Mutarotationsgeschwindigkeit ($p_h = 3{\cdot}0 - 4{\cdot}5$). Entsprechende Ergebnisse wurden mit Laktose und Arabinose erhalten. Die von E. F. Armstrong und Th. P. Hilditch vermisste Restitution des anfänglichen Reduktionsvermögens nach Vorbehandlung mit Alkalien führen wir auf sekundäre Umwandlungen der primären Glukoseanionen zurück und zwar kann es sich dabei nicht um die langsame Umwandlung in Fruktose und Mannose handeln, sondern um die Bildung einer anderen besonders reaktionsfähigen Molekülgattung, da das Reduktionsvermögen durch die Vorbehandlung auf grössere Beträge ansteigt, als es der am stärksten reduzierenden Komponente, der Fruktose, ohne Vorbehandlung zukommt.

Wir stimmen somit mit E. F. Armstrong und Th. P. Hilditch in der Vermutung überein, dass die Zunahme der Reduktionswerte in alkalischer Lösung mit der Bildung von Enolmolekülen zusammenhängt, wobei wir diese Vorstellung dahin präzisieren können, dass die Geschwindigkeit der Enolisierung der Konzentration der primären Zuckerionen proportional ist.

[1]) Soc. **115**, 1410 (1919).

Bei der Einwirkung von Permanganat auf Mannose und besonders deutlich bei Anwendung von Fruktose fanden wir ein Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit bei $p_h = 3{\cdot}5$, das rechts und links von 2 Minima begleitet wird. Wir deuten diesen Befund dahin, dass in phosphathaltigen Fruktoselösungen bei $h = 10^{-3} - 10^{-4}$ eine besonders reaktionsfähige Form des Fruchtzuckers in nachweisbarer Menge auftritt. Für eine derartige, leicht oxydierbare Zuckermodifikation kommen, wie für die Kationen der Zucker, weniger Formeln mit offener C-Kette als solche mit verändertem Sauerstoffring in Betracht. Es erscheint als vordringliche Aufgabe, durch kinetische Messungen jene Bedingungen ausfindig zu machen, unter denen diese reaktionsfähigen Zuckerformen, die im Kohlehydratstoffwechsel der Pflanzen und Tiere eine Rolle zu spielen scheinen [1]), näher untersucht und der präparativen Darstellung zugänglich gemacht werden können.

III. Experimenteller Teil.

1. Ausführung und Genauigkeit der Messungen.

Wir lösten in der Regel 1·000 g wasserfreien, lufttrockenen Traubenzucker (E. Merck, puriss. für Infusionen) in 20 ccm Pufferlösung, die in ausgedämpften Erlenmeyerkölbchen aus Jenaer Glas mindestens 10 Minuten auf die Versuchstemperatur von 25·00 ± 0·05° vorgewärmt wurde. Dann brachten wir die Lösung möglichst rasch in die Polarisationsröhre (189·4 mm), die mit einem Messingmantel umgeben war, durch den wir mit einer kleinen Turbine Wasser aus dem Thermostaten in lebhaftem Strome durchsaugten [2]). Für die Innentemperatur des Rohres ergab sich bei wiederholten Messungen 24·80 ± 0·05°. Der Polarisationsapparat mit dreiteiligem Gesichtsfeld (F. Schmidt und Haensch) wurde mit gereinigtem Natriumlicht beleuchtet und gestattete den jeweiligen Drehungswinkel mit einer Genauigkeit von ± 0·01° abzulesen.

Die Berechnung der Reaktionskonstanten erfolgte nach der Formel

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \log_{10} \frac{\beta_1 - \varphi}{\beta_2 - \varphi},$$

worin φ die konstante Enddrehung, die nach 5 bis 18 Stunden abgelesen wurde, β_1 und β_2 den Drehungswinkel nach t_1 und t_2 Minuten bedeutet. Bei jedem Versuche benutzen wir einen bestimmten β_2-Wert

[1]) Vgl. z. B. J. C. Jrvine, Ind. and Engin. Chem. **15**, 1162 (1923).

[2]) C. S. Hudson, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1564 (1908).

als Bezugspunkt, der dem Endwert nicht zu nahe liegen darf, aber infolge der Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit doch schon mit besonderer Genauigkeit angegeben werden kann.

Ein Beispiel für die Genauigkeit und für die Berechnungsweise der Versuche bietet die folgende Tabelle 1.

Tabelle 1.

5 % Glukose in $^1/_{10000}$ norm. HCl und $^1/_{2000}$ norm. HCl; Temperatur 25°.

$\beta_2 = 5{\cdot}60°$. $t_2 = 74$.

t in Min.	β in Grad	$\log \frac{\beta_1 - \varphi}{\beta_2 - \varphi}$	$k \cdot 10^4$
3	9·47	0·7363	103·6
6	9·14	0·7059	103·8
9	8·81	0·6712	103·2
12	8·54	0·6414	103·5
15	8·31	0·6144	104·1
18	8·07	0·5842	104·3
23	7·70	0·5333	104·6
28	7·37	0·4821	104·8
33	7·06	0·4279	104·3
38	6·79	0·3744	104·0
48	6·35	0·2700	103·9
74	5·60	im Mittel:	104
∞	4·73		

$\beta_2 = 5{\cdot}53°$. $t_2 = 76$.

t in Min.	β in Grad	$\log \frac{\beta_1 - \varphi}{\beta_2 - \varphi}$	$k \cdot 10^4$
3	9·42	0·7548	103·4
6	9·09	0·7234	103·3
9	8·81	0·6947	103·7
12	8·52	0·6630	103·6
15	8·25	0·6311	103·5
18	8·01	0·6007	103·6
23	7·64	0·5492	103·6
28	7·27	0·4908	104·7
30	7·18	0·4754	103·3
33	7·01	0·4445	103·4
38	6·74	0·3905	102·8
48	6·32	0·2904	103·7
53	6·13	0·2362	102·7
54	6·11	0·2309	104·6
76	5·53	im Mittel:	103·6
∞	4·70		

Innerhalb der einzelnen Beobachtungsreihen schwanken also die Reaktionskonstanten maximal um ± 1 %. Selbst bei siebenmal grösseren Absolutwerten der Geschwindigkeitskoeffizienten entfernen sich die k-Werte vom Mittel, das sich, wie das Beispiel der Tabelle 2 zeigt, sehr genau reproduzieren lässt, höchstens um 2—3 %.

Die p_h-Bestimmungen wurden nach der Gaskettenmethode ausgeführt. Für die sauren Lösungen diente die von L. Michaelis[1]) angegebene Anordnung. Die Bikarbonatlösungen wurden in der Schüttelelektrode nach K. A. Hasselbalch[2]) unter zwei- bis dreimaliger Erneuerung der Lösungen bei 18—20° gemessen. Die EMK der vor Versuchsbeginn mehrere Tage gestandenen Bikarbonatlösungen, denen $^1/_{50}$ norm. KCl zugesetzt war, stieg in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Hasselbalch bei vielstündigem bis zu eintägigem Stehen noch um 3—5, bei $p_h = 6{\cdot}5$ bisweilen sogar um 10—17 Millivolt, was

[1]) Die Wasserstoffionenkonzentration, 1. Aufl., 1914.

[2]) Biochem. Zeitschr. **30**, 317 (1911).

Tabelle 2.

5% Glukose in 0·75 mol. Phosphatlösung $p_h = 3·3—3·4$.

$\beta_2 = 4·81°$. $t_2 = 20$.

t in Min.	β in Grad	$\log \frac{\beta_1 - \varphi}{\beta_2 - \varphi}$	$k \cdot 10^4$
2	8·54	1·3363	742
4	7·31	1·1728	733
8	6·04	0·8939	745
10	5·61	0·7359	736
11	5·50	0·6842	760
12	5·34	0·5960	745
14	5·11	0·4259	710
20	4·81	im Mittel:	739
∞	4·63		

$\beta_2 = 4·79°$. $t_2 = 20$.

t in Min.	β in Grad	$\log \frac{\beta_1 - \varphi}{\beta_2 - \varphi}$	$k \cdot 10^4$
2	8·19	1·2986	721
4	7·32	1·1737	736
5	6·86	1·0967	731
6	6·57	1·0370	741
7	6·30	0·9726	748
8	6·01	0·8908	742
10	5·57	0·7270	727
11	5·47	0·6792	755
12	5·36	0·6198	775
14	5·11	0·4437	740
20	4·79	im Mittel:	742
∞	4·61		

auf der Einstellung des Kohlensäurediffusionsgleichgewichts, bei den verdünntesten Bikarbonatlösungen wohl auch auf spurenweiser Abgabe von Alkali aus dem Glase des Elektrodengefässes beruhen kann. In diesem Gebiete beziehen sich infolgedessen unsere p_h-Angaben auf die nach etwa $^1/_2$ bis 1 Stunde gemessene EMK.

Beispiele für p_h-Einstellung in etwa $^1/_{1000}$ $NaHCO_3 + CO_2$-haltigem Wasser; 18°; EMK gegen gesättigte Kalomelelektrode.

Zeit (Min.)	EMK	Zeit (Min.)	EMK
5	590	5	593
10	609	60	618
60	614	120	619
		18 Std.	636

Im vorliegenden Fall, wo die Unterschiede am grössten waren, betrachten wir also die EMK von 614 bzw. 619 Millivolt als richtig und berechnen daraus $p_h = 6·30$ und $p_h = 6·39$. Für den untersten Ast der Mutarotations-p_h-Kurve kommen somit in unmittelbarer Nähe des Neutralpunkts Ungenauigkeiten der p_h-Werte von $\pm$ 0·1 in Betracht.

2. Mutarotations-p_h-Kurve.

Aus den Zahlen der nachstehenden Tabelle 3 ergibt sich, dass die Geschwindigkeit der Mutarotation zwischen $p_h = 1$ und $p_h = 3$ der elektromotorischen Aktivität der Wasserstoffionen, und zwischen $p_h = 8·0$ und $p_h = 8·6$ dem OH'-Gehalt der Lösung genau proportional ist.

Tabelle 3.
Umlagerungsgeschwindigkeit der α-Glukose in Lösungen von wechselndem Salzsäure- und Natriumbikarbonatgehalt.

	$k \cdot 10^4$ (25°)	EMK (Volt)	p_h (18°)
etwa 0·2 norm. HCl	794	0·295	0·77
0·15 „ HCl	638	0·3005	0·88
0·1 „ HCl	374	0·309	1·045
0·01 „ HCl	133	0·371	2·09
etwa 0·001 „ HCl	106	0·445	3·37
„ 0·0001 „ HCl	104	0·530	4·86
„ 0·001 „ Bikarbonatlösung	110	0·619	6·39
„ 0·004 „ „	114	0·679	7·43
„ 0·01 „ „	162	0·713	8·02
„ 0·01 „ „	216	0·720	8·15
„ 0·05 „ „	328	0·740	8·50
0·05 „ „	424	0·749	8·64

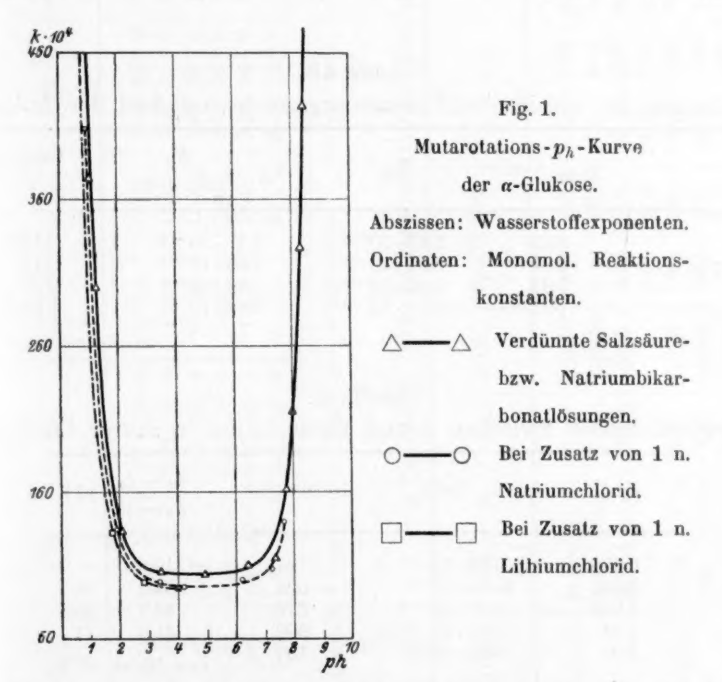


Fig. 1.
Mutarotations-p_h-Kurve der α-Glukose.
Abszissen: Wasserstoffexponenten.
Ordinaten: Monomol. Reaktionskonstanten.
△——△ Verdünnte Salzsäure- bzw. Natriumbikarbonatlösungen.
○——○ Bei Zusatz von 1 n. Natriumchlorid.
□——□ Bei Zusatz von 1 n. Lithiumchlorid.

Um die Geschwindigkeitskoeffizienten im alkalischen Gebiet mit dem Dissoziationsgrad des Traubenzuckers als Säure in Beziehung zu setzen, benützen wir die weiter unten bei 20° gemessene Dissoziations-

konstante der Glukose $K_a = 6{\cdot}6 \cdot 10^{-13}$ und erhalten unter Berücksichtigung des von H. v. Euler, K. Myrbäck und E. Rudberg (loc. cit. 1, S. 393) angegebenen Temperaturkoeffizienten[1]) für 25° $K_a = 10{\cdot}5 \cdot 10^{-13}$. Wir nehmen ferner an[2]), dass die in den sauren Lösungen bei 18—20° erhaltenen p_h-Werte auch für 25° gelten, während in den Bikarbonatlösungen (bei $p_h > 8$) *poh* als unabhängig von der Temperatur betrachtet wird.

Tabelle 4a.

Reaktionsgeschwindigkeit und *oh* zwischen $p_h = 8{\cdot}0$ und $p_h = 8{\cdot}6$.

	$p_{h\ 18^\circ}$	$p_{oh\ 18^\circ}$	$oh_{18^\circ} = oh_{25^\circ}$	$k \cdot 10^4$	$\frac{k_2 - k_1}{oh_2 - oh_1} \cdot 10^{-2}$	
$p_{Kw\ 18^\circ} = 14{\cdot}13$	8·64	5·49	$3{\cdot}24 \cdot 10^{-6}$	424	106·5	
	8·50	5·63	$2{\cdot}34 \cdot 10^{-6}$	328	95·0	86·8
	8·15	5·98	$1{\cdot}05 \cdot 10^{-6}$	216	105	104
	8·02	6·13	$7{\cdot}41 \cdot 10^{-7}$	162	im Mittel: 99·5	

Tabelle 4b.

Berechnung der spezifischen Umlagerungsgeschwindigkeit der Anionen.

	$p_{h\ 25^\circ}$ ber.	h_{25°	$\alpha_{25^\circ} = \frac{K_a}{K_a + h}$	$\frac{k \cdot 10^4 - 104}{\alpha}$
$p_{Kw\ 25^\circ} = 13{\cdot}9$	8·41	$3{\cdot}89 \cdot 10^{-9}$	$2{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$	118·2
	8·27	$5{\cdot}37 \cdot 10^{-9}$	$1{\cdot}95 \cdot 10^{-4}$	115
	7·92	$1{\cdot}20 \cdot 10^{-8}$	$0{\cdot}89 \cdot 10^{-4}$	126
	7·77	$1{\cdot}7 \cdot 10^{-8}$	$0{\cdot}62 \cdot 10^{-4}$	93·5
				im Mittel: 113·2

Tabelle 5.

Proportionalität zwischen *h* und Mutarotation in saurer Lösung.

$p_{h\ 18^\circ}$	$h_{18^\circ} = h_{25^\circ}$	$k \cdot 10^4$ (25°)	$\frac{k_2 - k_1}{h_2 - h_1} \cdot 10^2$	
0·775	$16{\cdot}79 \cdot 10^{-2}$	794	42·8	
0·881	$13{\cdot}15 \cdot 10^{-2}$	638	54	64
1·045	$9{\cdot}02 \cdot 10^{-2}$	374	44·7	45·6
1·24	$5{\cdot}75 \cdot 10^{-2}$	300	41·3	41
2·09	$0{\cdot}81 \cdot 10^{-2}$	133	im Mittel: 47·6	

[1]) Nach diesen Autoren hat nämlich K_a, wie zu erwarten, nahezu denselben Temperaturkoeffizienten wie das Ionenprodukt des Wassers.

[2]) Vgl. L. Michaelis, loc. cit. 3, S. 393 und zwar S. 21.

Tabelle 6. Berechnung der Basendissoziationskonstante K_b der Glukose.

$k \cdot 10^4$	$p_{h\,(alk.)}^{25^\circ}$	$h_{(alk.)}^{25^\circ}$	α_a	p_h (sauer)	$p_{oh\ 25^\circ}$	oh	$\alpha_b = \alpha_a \cdot 2{\cdot}1$	$K_b = \frac{\alpha_b \cdot oh}{1 - \alpha_b}$	α_b theor.	$\frac{k \cdot 10^4 - 104}{\alpha_b}$
424	8·41	$3{\cdot}89 \cdot 10^{-9}$	$2{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$	*1·014	12·88	$1{\cdot}32 \cdot 10^{-13}$	$5{\cdot}67 \cdot 10^{-4}$	$7{\cdot}5 \cdot 10^{-17}$	$5{\cdot}91 \cdot 10^{-4}$	54·1
374	*8·34	$4{\cdot}6 \cdot 10^{-9}$	$2{\cdot}28 \cdot 10^{-4}$	1·045	12·85	$1{\cdot}41 \cdot 10^{-13}$	$4{\cdot}79 \cdot 10^{-4}$	$6{\cdot}7 \cdot 10^{-17}$	$5{\cdot}52 \cdot 10^{-4}$	49
328	8·27	$5{\cdot}37 \cdot 10^{-9}$	$1{\cdot}95 \cdot 10^{-4}$	*1·165	12·73	$1{\cdot}86 \cdot 10^{-13}$	$4{\cdot}10 \cdot 10^{-4}$	$7{\cdot}7 \cdot 10^{-17}$	$4{\cdot}18 \cdot 10^{-4}$	53·5
300	*8·19	$6{\cdot}43 \cdot 10^{-9}$	$1{\cdot}63 \cdot 10^{-4}$	1·24	12·66	$2{\cdot}18 \cdot 10^{-13}$	$3{\cdot}42 \cdot 10^{-4}$	$7{\cdot}5 \cdot 10^{-17}$	$3{\cdot}59 \cdot 10^{-4}$	54·8
216	7·92	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-8}$	$0{\cdot}89 \cdot 10^{-4}$	*1·50	12·40	$3{\cdot}98 \cdot 10^{-13}$	$1{\cdot}87 \cdot 10^{-4}$	$7{\cdot}4 \cdot 10^{-17}$	$1{\cdot}96 \cdot 10^{-4}$	57
162	7·77	$1{\cdot}7 \cdot 10^{-8}$	$0{\cdot}62 \cdot 10^{-4}$	*1·80	12·1	$7{\cdot}94 \cdot 10^{-13}$	$1{\cdot}30 \cdot 10^{-4}$	$10{\cdot}5 \cdot 10^{-17}$	$0{\cdot}98 \cdot 10^{-4}$	59
							im Mittel:	$7{\cdot}8 \cdot 10^{-17}$		54·4

Die mit * bezeichneten Werte sind interpoliert.

Tabelle 7. Säuredissoziationskonstante der Glukose.

t°	$[NaOH]$	EMK	p_h	p_{oh}	$[OH']$	[Gluk]	EMK	p_h	p_{oh}	$[H^\cdot]$	$[OH']$	$\Delta[OH']$	$k \cdot 10^{-13}$ $\gamma = 1$	$k \cdot 10^{-13}$ $\gamma = 0{\cdot}5$
20	etwa 0·01 n.	941·5	11·92	2·15	0·00708	0·1	891·5	11·06	3·01	$8{\cdot}71 \cdot 10^{-12}$	0·00097	0·00611	5·67	6·06
		941	11·91	2·16	0·00692	0·1	888	11·0	3·07	$10 \cdot 10^{-12}$	0·00085	0·00607	6·46	6·91
		941·25	11·915	2·155	0·0070	0·05	908	11·34	2·73	$4{\cdot}37 \cdot 10^{-12}$	0·00186	0·00514	5·01	5·65
						0·05	908	11·34	2·73	$4{\cdot}37 \cdot 10^{-12}$	0·00186	0·00514	5·01	5·65
	etwa 0·04 n.	977·5	12·53	1·54	0·0288	0·25	896	11·14	2·93	$7{\cdot}24 \cdot 10^{-12}$	0·001175	0·02767	9·01	10·27
		978	12·54	1·53	0·0295	0·25	900	11·20	2·87	$6{\cdot}31 \cdot 10^{-12}$	0·00135	0·02816	8·00	9·17
		977·75	12·535	1·535	0·02918	0·1	938	11·86	2·21	$1{\cdot}38 \cdot 10^{-12}$	0·00617	0·0230	4·12	5·88
						0·1	933	11·78	2·29	$1{\cdot}66 \cdot 10^{-12}$	0·00513	0·0240	5·25	7·69
													im Mittel:	$6{\cdot}61 \cdot 10^{-13}$

Das Verhältnis der Mittelwerte, die sich aus den Tabellen 4 und 5 für $\frac{k_2 - k_1}{oh_2 - oh_1}$ und für $\frac{k_2 - k_1}{h_2 - h_1}$ ergeben, beträgt 1 : 21000.

Nach den unter II, A, 1 angestellten Überlegungen hat man daher die im alkalischen Gebiet elektromotorisch bestimmten Dissoziationsgrade α_a mit 2·1 zu multiplizieren, um den in Form von Kationen vorliegenden Bruchteil der Glukose α_b bei derjenigen h zu erhalten, bei der im sauren Gebiet dieselbe Umlagerungsgeschwindigkeit beobachtet wurde. Das Ergebnis dieser Berechnung ist der Tabelle 6 zu entnehmen. In der vorletzten Spalte sind die Dissoziationsgrade α_b aus dem Mittelwerte für $K_b = 7{\cdot}8 \cdot 10^{-17}$ berechnet und daraus die $(k \cdot 10^4 - 104) : \alpha_{\text{ber.}}$-Werte der letzten Spalte erhalten worden, die als Mass für die spezifische Reaktionsgeschwindigkeit der Kationen angesehen werden können. Der Mittelwert 54·4 bedeutet, dass die Halbwertszeit der Kationen bei 25° 0·66 Sek. beträgt.

3. Säuredissoziationskonstante der Glukose.

Die abweichenden Angaben der Literatur

L. Michaelis und P. Rona[1]) $6{\cdot}6 \cdot 10^{-13}$ (18°)

H. v. Euler, K. Myrbäck und E. Rudberg[2]) $11{\cdot}6 \cdot 10^{-13}$ (18°)

haben uns veranlasst, K_a der Glukose erneut zu messen. Traubenzucker puriss. Merck (wasserfrei für Infusionen) wurde zweimal fraktioniert aus absolutem Äthylalkohol umkristallisiert und im Hochvakuum über Chlorcalcium getrocknet.

Aus den in Tabelle 7 angeführten Messungen berechnen wir nach der Formel

$$K_a = \frac{[Gl^-] \cdot [H^+]}{[Gl] - \frac{1}{\gamma}[Gl^-]},$$

worin $[Gl^-] = \Delta oh$, als Mittelwert

$$K_a = 6{\cdot}6 \cdot 10^{-13} \text{ für } 20^\circ$$

in genauer Übereinstimmung mit der von L. Michaelis und P. Rona für 18° angegebenen Zahl.

4. Neutralsalzgehalt und Mutarotationsgeschwindigkeit.

Bei den unter Salzzusatz ausgeführten Messungen wurden die festen, auf ±1 mg genau abgewogenen Salze in 20 ccm verschiedener HCl-

[1]) Biochem. Zeitschr. **49**, 232 (1913).

[2]) Loc. cit. 1, S. 393.

bzw. $NaHCO_3$-Lösungen unmittelbar vor Zusatz der α-Glukose gelöst. Die zu Tabelle 8 gehörige Fig. 1 zeigt, dass $NaCl$ und $LiCl$ vor allem die Aktivität der H^+-Ionen erhöhen.

Tabelle 8.
Einfluss von $NaCl$ und $LiCl$ bei wechselnder h.

Salzfreie Lösung	Salzhaltige Lösung	EMK	$p_{h\,18^\circ}$	$k \cdot 10^4$ (25°)
0·1 norm. HCl		0·309	1·045	374
	+ 1 norm. $NaCl$	0·304	0·94	408
	+ 1 „ $LiCl$	0·290	0·70	506
		0·293	0·75	493
0·01 norm. HCl		0·371	2·092	133
	+ 1 norm. $NaCl$	0·362	1·936	135
	+ 1 „ $LiCl$	0·353	1·787	133
0·001 norm HCl		0·445	3·37	106
	+ 1 norm. $NaCl$	0·445	3·37	99
	+ 1 „ $LiCl$	0·417	2·89	99
0·0001 norm. HCl. . . .		0·530	4·86	104
	+ 1 norm. $NaCl$	0·491	4·18	95
etwa 0·001 norm. Bikarbonat		0·619	6·39	110
	+ 1 norm. $NaCl$	0·610	6·23	100
etwa 0·004 norm. Bikarbonat		0·679	7·43	114
	+ 1 norm. $NaCl$	0·670	7·28	108
etwa 0·01 norm. Bikarbonat		0·713	8·02	162
	+ 1 norm. $NaCl$	0·704	7·85	140

Die p_h-Kurve erleidet durch Zusatz von Kochsalz keine merkliche Parallelverschiebung. Im Minimum wird jedoch die Geschwindigkeit der Isomerisierung in 1 norm. $NaCl$-Lösung um 8—10%, bei $p_h = 1{\cdot}8$ gleichfalls um 10%, bei $p_h = 0{\cdot}94$ um etwa 14% niedriger gefunden. Die durch $NaCl$ bewirkte Reaktionsverzögerung, die sich bei Berücksichtigung der p_h-Änderung ergibt, scheint somit von der h in weiten Grenzen nur wenig abhängig zu sein. Ob dies auch in alkalischen Lösungen zutrifft, bedarf noch der Prüfung, da die Genauigkeit unserer p_h-Messungen in den verdünntesten Bikarbonatlösungen zur Entscheidung dieser Frage noch nicht ausreicht.

Während durch $LiCl$ die H^+-Ionenaktivität verdünnte HCl enthaltender Glukoselösungen durchwegs sehr angenähert dreimal stärker erhöht wird als durch $NaCl$, stimmt der Einfluss des Li- und des Na-Salzes auf die vom p_h unabhängige Reaktionsgeschwindigkeit im Mi-

nimum überein. Anders als bei *NaCl* nimmt aber die bei gleichem p_h beobachtete Hemmung durch *LiCl* mit steigendem *HCl*-Gehalt der Zuckerlösungen stark zu. Wir fanden für 1 norm. *LiCl* bei

$p_h = 3{\cdot}0-6{\cdot}0$ 8—10% Hemmung
$p_h = 1{\cdot}8$ 20% „
$p_h = 0{\cdot}75$ 40% „

Ein Vergleich der Choride von *Li*, *Na*, *K*, *Rb* und *Cs*, die in 1 norm. Lösung bei einer *HCl*-Konzentration von 0·1 norm. geprüft wurden, ergab die in Tabelle 9 und Fig. 2 wiedergegebenen Beschleunigungen.

Tabelle 9.
Einfluss von Alkalihalogeniden auf die Mutarotationsgeschwindigkeit in $^1/_{10}$ norm. *HCl*.

Salzfreie Lösung	Salzhaltige Lösung	EMK	p_h (18°)	$k \cdot 10^4$
0·1 norm. *HCl*		0·309	1·045	374
	+ 1 norm. *LiCl*	0·290	0·70	506
		0·293	0·75	493
	+ 1 „ *NaCl*	0·304	0·94	408
	+ 1 „ *KCl*	0·307	0·99	387
	+ 1 „ *RbCl*	0·307	0·99	369
	+ 1 „ *CsCl*	0·303	0·913	379
		0·303	0·913	386
	+ 1 „ *KBr*	0·305	0·948	392
	+ 1 „ *KJ*	—	—	397
	+ 1 „ KNO_3	—	—	386

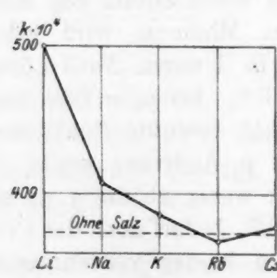


Fig. 2.
Reaktionsbeschleunigungen durch 1 norm. Lösungen der Alkalichloride in $^1/_{10}$ norm. *HCl*.

Zwischen *KCl*, *KBr*, *KJ* und KNO_3 konnte kein Unterschied erkannt werden.

Wir finden somit die Reihenfolge

$$Li \gg Na > K,$$

während Rb^+ und Cs^+ keinen merklichen Einfluss auf die Stabilität der α-Glukose in 0·1 norm. HCl ausüben[1].

In der nämlichen Reihenfolge wird nach unseren potentiometrischen Messungen die Aktivität der $H^\cdot$-Ionen erhöht[2].

Bei Berücksichtigung der p_h-Verschiebung findet man, dass die Alkalihalogenide in saurer Lösung nicht fördern, sondern im Gegenteil stark hemmen und zwar ordnen sich die Kationen auch hier in die Reihenfolge $Li^\cdot \gg Na^\cdot > K^\cdot$, während $Rb^\cdot$ und $Cs^\cdot$ wiederum innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmen.

5. Einfluss der Alkalihalogenide auf das Drehungsvermögen.

Neutralsalze üben nicht nur auf die Geschwindigkeit der Mutarotation einen erheblichen Einfluss aus, sondern sie verändern auch das Drehungsvermögen der Zuckerarten in ihren Gleichgewichtslösungen.

Diese seit langem bekannte Erscheinung ist vielfach untersucht worden[3]. Es war jedoch unbekannt, ob das spezifische Drehungsvermögen von α- und β-Glukose dabei verändert wird, oder ob die Salze das Mengenverhältnis beider Formen im Gleichgewicht verschieben. Die nachstehenden Zahlen zeigen, dass das spezifische Drehungsvermögen von α- und β- und von $\alpha\beta$-Glukose durch Kochsalz um nahezu gleiche absolute Beträge verringert wird, dass demnach eine Verschiebung des α-β-Gleichgewichts durch Natriumchlorid nur in untergeordnetem Ausmasse für die Änderung von $[\alpha]_D$ in Betracht kommt.

---

[1] In den beiden letztgenannten Fällen wird die durch das Salz bewirkte Aktivitätsverminderung des Zuckers durch die gleichzeitig bewirkte Erhöhung der $H^\cdot$-Ionenaktivität gerade kompensiert.

[2] Vgl. dagegen L. Michaelis und K. Kakinuma [Biochem. Zeitschr. **141**, 394 (1923) und zwar S. 400 ff.], welche merkwürdigerweise die Reihenfolge $Na > Li > K \gg Rb$ in etwa $^1/_{100}$ norm. HCl finden. Unsere Beobachtungen stehen mit den Präzisionsmessungen von H. S. Harned [Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 1807 (1920)] in Übereinstimmung. Ungeklärt ist nur die von uns gemessene auffallend niedrige EMK von 1 norm. $CsCl$ + 0·1 norm. HCl + 5% Glukose gegen die gesättigte Kalomelelektrode. Vgl. über den Einfluss von Neutralsalzen auf das Potential einer HCl-Lösung gegen die Wasserstoffelektrode, insbesondere die inzwischen erschienene Untersuchung von L. Michaelis und M. Mizutani, Zeitschr. f. physik. Chemie **112**, 68 (1924).

[3] E. Rimbach, Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 706 (1892); H. Trey, Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 424 (1897); **46**, 620 (1903); J. A. Milroy, Zeitschr. f. physik. Chemie **50**, 443 (1904); H. Murschhauser, Biochem. Zeitschr. **136**, 66 (1924).

Tabelle 10.

Anfangs- und Enddrehung salzfreier und salzhaltiger Glukoselösungen in Grad.

5 g Glukose zu 20 bzw. 20·4 ccm Lösung. 189·4 mm-Rohr. $t = 25°$.
Die salzhaltigen Lösungen sind 1 norm. an $NaCl$.

	α salzfrei	α salzhaltig	Differenz	$\alpha\beta$ salzfrei	$\alpha\beta$ salzhaltig	Differenz
$^1/_{100}$ norm. HCl	9·77	9·73	0·04	4·70	4·59	0·11
$^1/_{1000}$ norm. HCl	9·88	9·68	0·20	4·71	4·58	0·13
$^1/_{10000}$ norm. HCl	9·83	9·71	0·12	4·71	4·59	0·12
Bikarbonat $p_h = 6·4$	9·73	9·64	0·09	4·68	4·58	0·10
Bikarbonat $p_h = 7·4$	9·79	9·65	0·14	4·70	4·58	0·12
Bikarbonat $p_h = 8$	9·91	9·68	0·23	4·71	4·59	0·12
Bikarbonat	9·76	9·62	0·14	4·71	4·58	0·13
			Mittel: 0·14			Mittel: 0·12

Das Drehungsvermögen der α-Form wird somit durch 1 norm. $NaCl$ um 0·14°, das der α-β-Mischung um 0·12° erniedrigt.

Ein Vergleich von β- und $\alpha\beta$-Glukose führte zu demselben Ergebnis:

	Salzfrei in Grad	in 1 norm. $NaCl$ in Grad	Δ in Grad
Anfangswert . . .	1·70	1·62	— 0·08
Endwert	4·79	4·68	— 0·11

6. Mutarotation in Acetat-, Phosphat- und Citratgemischen.

Der Einfluss der genannten Puffergemische [1]) auf die Stabilität der α-Glukose ist ein zweifacher. Erstens verschiebt sich der alkalische Ast der Kurve ins saure Gebiet und es wird dadurch das Aziditätsintervall, in dem die Mutarotationsgeschwindigkeit von der h unabhängig ist, schmäler. Zweitens erhöhen sich die Minima der Reaktionsgeschwindigkeit. Aus den Tabellen 11—13 und der zugehörigen Fig. 3 ersieht man, dass die Absolutwerte der Reaktionskonstanten bei 25° betragen:

Wasser $k \cdot 10^4 = 104$ (p_h 3—7)

$^1/_{10}$ norm. Acetat $k \cdot 10^4 = 115$ (p_h 3—4)

$^1/_{30}$ mol. Phosphat $k \cdot 10^4 = 136$ (p_h 3—4·5)

Citrat-HCl $k \cdot 10^4 = 125$ (p_h 3·0).

---

[1]) Phosphat- und Citratpuffer waren nach den Vorschriften von S. P. L. Sörensen, Biochem. Zeitschr. **21**, 131 (1909) hergestellt.

Tabelle 11.

Mutarotation der Glukose in $^1/_{10}$ norm. Essigsäure-Acetatgemischen.

Mischungsverhältnis Essigsäure : Acetat	p_h	$k \cdot 10^4$
10	2·84	114
9·5 : 0·5	3·27	116
9 : 1	3·70	116
8 : 2	4·01	119
5 : 5	4·56	132
3 : 7	4·89	148
1 : 9	5·58	160
10	7·22	164

Tabelle 11a.

Vergleich der beobachteten und berechneten Reaktionskonstanten bei Acetatpufferung.

p_h	α	$k \cdot 10^4$ errechnet	$k \cdot 10^4$ beobachtet
2·84	0·0127	113·5	114
3·27	0·0335	114·5	116
3·70	0·093	117·5	116
4·01	0·16	121	119
4·56	0·403	133	131
4·89	0·591	143	148
5·58	0·93	160	160
7·22	0·995	163·7	164

Tabelle 12.

Mutarotation der Glukose in $^1/_{30}$ mol. Phosphatgemischen.

Phosphorsäure : prim. : sek. Phosphat	p_h	$k \cdot 10^4$
10	1·88	177
5 : 5	2·34	159
2 : 8	2·73	140
0·5 : 9·5	3·48	136
10	4·62	140
9 : 1	5·94	207
8 : 2	6·30	253
6 : 4	6·59	360
4 : 6	6·95	496
2 : 8	7·32	567
1 : 9	7·65	627

Tabelle 12a.
Proportionalität zwischen Gehalt an sekundärem Phosphat und Reaktionskonstante.

p_h	ccm sek. Phosph.	$k \cdot 10^4$	Differenz $k_{sek. Phosph.} - k_0$	Differenz / ccm sek. Ph.
4·62	0	136		
5·94	1	207	71	71
6·30	2	253	117	58·5
6·59	4	360	224	55·8
6·95	6	496	360	60
7·32	8	567	431	54
7·65	9	627	491	54·5
			Mittel:	58·9

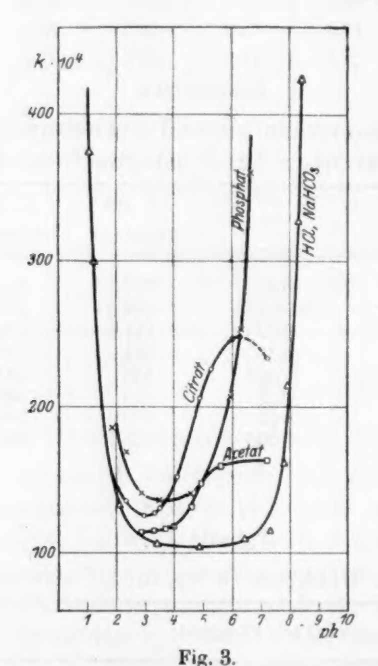


Fig. 3.
Mutarotation der Glukose in verschiedenen Salzgemischen.

Beim Vergleich der einzelnen Kurven ist zu berücksichtigen, dass in den Phosphatpuffern der gesamte Phosphatgehalt von $p_h = 4{\cdot}5$ aufwärts konstant ist. Hier ändert sich nur das Verhältnis $H_2PO_4' : HPO_4''$. Bei der Acetatkurve ist der analytisch bestimmbare Acetatgehalt im untersuchten Gebiet von der Azidität gleichfalls unabhängig. Die Konzentration bzw. Aktivität der Acetationen nimmt jedoch mit sinkender

h stark zu, da ein immer grösserer Teil des Acetats aus vollständig dissoziiertem Natriumacetat und ein immer geringerer aus freier Essigsäure ($K_a = 1{\cdot}86 \cdot 10^{-5}$) besteht. Die auf dieser Überlegung beruhende Berechnung der Mutarotationskurve der α-Glukose in Acetatgemischen ist im Theoretischen Teil entwickelt worden. Die zahlenmässige Übereinstimmung von Theorie und Beobachtung geht aus der Tabelle 11a hervor.

Die ganz entsprechende Tabelle 12a zeigt, dass bei Anwendung von Phosphaten die Hauptwirkung dem sekundären Ion der Phosphorsäure zuzuschreiben ist. Die Hälfte der maximalen Reaktionsbeschleunigung wird bei $p_h = 6{\cdot}75$ beobachtet, zu dessen Einstellung man genau die Hälfte des Gesamtphosphats als HPO_4''-Ion anzuwenden hat.

Der Einfluss der Phosphatkonzentration bei unveränderter h wurde im Gebiete der minimalen Reaktionsgeschwindigkeit geprüft. Die nachfolgenden Zahlen zeigen, dass die Hälfte der maximalen Reaktionsbeschleunigung bei $p_h = 3{\cdot}2$—$3{\cdot}5$ durch etwa 0·35 mol. Phosphatlösungen bewirkt werden dürfte.

Phosphatkonzentration	p_h	$k \cdot 10^4$
0 (0·001 norm. HCl)	3·37	106
$^1/_{30}$ mol.	3·48	136
$^1/_2$ mol.	↑	575
$^3/_4$ mol.	↓	740
1 mol.	3·24	803

Es wird also nicht nur durch sekundäres Phosphat, sondern auch durch primäres bzw. durch freie Phosphorsäure eine Erhöhung der Mutarotationskonstanten verursacht. Schreibt man die bei $p_h = 4{\cdot}5$ gemessene Differenz der Geschwindigkeiten in verdünnter HCl und in $^1/_{30}$ norm. KH_2PO_4 den primären Phosphationen zu, so findet man, dass die Wirkungen von H_2PO_4' und von HPO_4'' sich annähernd wie 1 : 15 verhalten.

Der im theoretischen Teil, B, S. 403 besprochene Zusammenhang zwischen den absoluten Werten der minimalen Isomerisierungsgeschwindigkeit und der entsprechenden h bei verschiedenen Zuckern stützt sich auf die Zahlen der Tabelle 13, die sich durchwegs auf 5%ige Zuckerlösungen in 0·1 norm. Citratgemischen bei 25° bezieht.

Tabelle 13. Mutarotation der Glukose, Laktose, Galaktose, Mannose und Arabinose in $^1/_{10}$ norm. Citratgemischen.

HCl	Citrat	*NaOH*	p_h	$k \cdot 10^4$ Glukose	$k \cdot 10^4$ Laktose	$k \cdot 10^4$ Galaktose	$k \cdot 10^4$ Mannose	$k \cdot 10^4$ Arabinose
10			1·045	374	—			
9	1		1·24	300	186			
7	3		1·93	149	107	228		
6·67	3·33		2·29	136	—	—		
6·5	3·5		2·5	—	92	—	463	601
6	4		2·94	125	88	160	384	509
5·5	4·5		3·36	127	94	155	364	499
5·25	4·75		3·51	131	95	154	—	505
5	5		3·65	—	—	—	359	—
4·5	5·5		3·95	—	—	158	363	540
4	6		4·15	151	107	172	—	—
3	7		4·44	—	—	—	412	—
2	8		4·65	—	—	190	—	672
	10		4·96	206	158	—	491	
	9	1	5·11	—		228		
	8	2	5·30	226				
	6	4	6·03	248				
	5·25	4·75	7·17	235				

Einfluss der Glukosekonzentration. Die auffallende Unabhängigkeit der Mutarotationskonstanten von der Konzentration der Zuckerlösungen, die C. S. Hudson und J. K. Dale[1]) für β-Glukose zwischen 2—50 %igen Lösungen beobachtet haben, erfährt durch die nachfolgenden Zahlen, die sich auf α-Glukose beziehen, eine für die Theorie der Mutarotation (vgl. II, C.) wichtige Bestätigung.

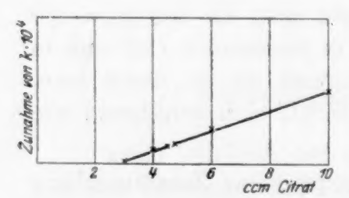


Fig. 4.
Proportionalität von Citratgehalt und Reaktionsbeschleunigung.

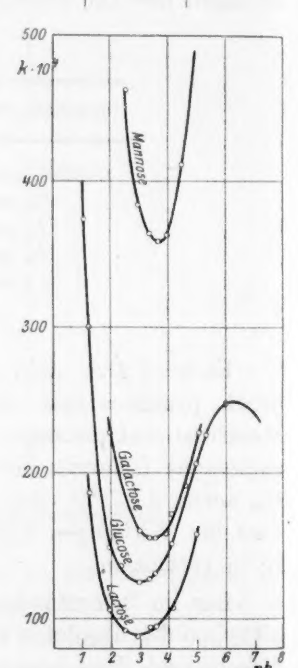


Fig. 5.
Mutarotation von α-Laktose α-Glukose, α-Galaktose und β-Mannose in Citratgemisch.

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 320 (1917).

	Glukose-konzen-tration	$k \cdot 10^4$		Glukose-konzen-tration	p_h	$k \cdot 10^4$
in $^1/_{2000}$ norm. HCl	4·7%	104	in $^1/_{100}$ norm. HCl	4·7%	2·09	133
	13·9%	106		17·4%	2·02	134
	18·3%	106	in $^1/_{10}$ norm. HCl	4·7%	1·045	374
	29·0%	106		17.4%	1·03	390

7. Zur Kinetik der Lobry de Bruynreaktion.

Um aus den von J. Groot (loc. cit.) mitgeteilten Messungen diejenige *oh* zu berechnen, bei der sich die Hälfte der maximalen Geschwindigkeit der langsamen Drehungsabnahmen alkalischer Glukoselösungen ergibt, wurde folgender Weg eingeschlagen.

In einer $^1/_6$ norm. Glukoselösung wurde die Hälfte der Maximalgeschwindigkeit bei einer KOH-Konzentration von 0·096 norm. beobachtet. Unter diesen Bedingungen ist gerade die Hälfte des Traubenzuckers ionisiert: $[Gl^-] = {}^1/_{12}$ norm.

Aus $[Gl^-] = \Delta [OH]$ folgt, dass die effektive *oh* dieser Lösung nur 0·013 war, entsprechend $poh = 1{\cdot}89$ und $p_h = 12{\cdot}01$.

Daraus ergibt sich $K_a = 10 \cdot 10^{-13}$ (25°) in genauer Übereinstimmung mit der elektrometrisch gemessenen Säuredissoziationskonstante der Glukose (III, 3) bei 25°.

Das Ergebnis unserer Berechnungen ist der Fig. 6 zu entnehmen,

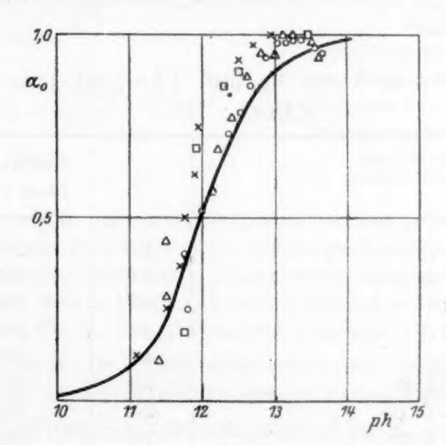


Fig. 6.
Geschwindigkeit der Lobry de Bruyn-Reaktion und Dissoziationsgrad der Glukose (ausgezogene Linie).

in der die ausgezogene Kurve die theoretische Dissoziationskurve der Glukose, die verschiedenen Zeichen die einzelnen Versuchsreihen von J. Groot darstellen.

8. Verhalten der Zucker gegen Permanganat bei wechselnder Azidität.

Die für die folgenden Versuche angewandte Fruktose war puriss. Merck, die wir zweimal aus siedendem absolutem Äthylalkohol fraktioniert umkristallisiert hatten. Die Arabinose wurde von E. Merck bezogen, die Mannose nach der Vorschrift von E. P. Clark[1]) dargestellt, dreimal aus Eisessig umkristallisiert und durch Behandeln mit Äther vom Lösungsmittel befreit. Der angewandte Milchzucker war ein Handelspräparat, das zweimal aus Wasser umkristallisiert wurde.

Je 3 ccm 2%ige Lösungen von Glukose, Fruktose und Mannose, bzw. je 3 ccm 4%ige Laktoselösungen, die mit Leitfähigkeitswasser bereitet waren, wurden mit 3 ccm $^1/_{15}$ mol. Phosphatlösungen in sorgfältig ausgedämpften Reagenzgläsern vermischt. Dann gaben wir in jedes Reagenzglas 1 ccm etwa $^1/_{200}$ norm. $KMnO_4$ und beobachteten bei Zimmertemperatur die Zeit bis zum Verschwinden der Permanganatfarbe. In den sauren Lösungen lässt sich der Endpunkt mit einer Genauigkeit von $\pm$ 5 Minuten erkennen. Bei $p_h > 3{\cdot}5$ beginnt Braunsteinausscheidung, wodurch die Erkennung des Endpunktes erheblich ungenauer wird. Bei unseren Versuchen übt jedoch in diesem Gebiete auch eine Unsicherheit der Entfärbungszeiten von $\pm$ 10 bis 15 Minuten auf die Lage des p_h-Minimums der Oxydationsgeschwindigkeit keinen grossen Einfluss aus.

Je 60 mg Glukose in 6 ccm $^1/_{30}$ mol. Phosphat + 1ccm $^1/_{200}$ norm. $KMnO_4$; 18°.

Phosphatmischung	p_h	Entfärbungsdauer t (Min.)	$\frac{1000}{t}$
H_3PO_4	1·8	210	4·8
$H_3PO_4 : KH_2PO_4 = 1:1$	2·3	310	3·2
$H_3PO_4 : KH_2PO_4 = 1:4$	2·7	380	2·6
$H_3PO_4 : KH_2PO_4 = 1:19$	3·5	410	2·4
KH_2PO_4	4·6	400	2·5
$Na_2HPO_4 : KH_2PO_4 = 1:9$	5·9	270	3·7
$Na_2HPO_4 : KH_2PO_4 = 1:1{\cdot}5$	6·6	180	5·5
$Na_2HPO_4 : KH_2PO_4 = 4:1$	7·3	100	10
Na_2HPO_4	8·3	10	100

[1]) Journ. Franklin Inst. **193**, 543 (1922); Chem. Zentralbl. **1922**, III, 666.

In Fig. 7 sind die reziproken Entfärbungszeiten der letzten Spalte als Funktion des Wasserstoffexponenten aufgetragen und mit der Mutarotationsgeschwindigkeit der α-Glukose in den nämlichen Phosphatgemischen verglichen.

Das Stabilitätsmaximum der α-Glukose (p_h 3 bis 4·5) stimmt also mit dem H^+-Ionengebiet der grössten Permanganatbeständigkeit innerhalb der möglichen Versuchsfehler vollkommen überein.

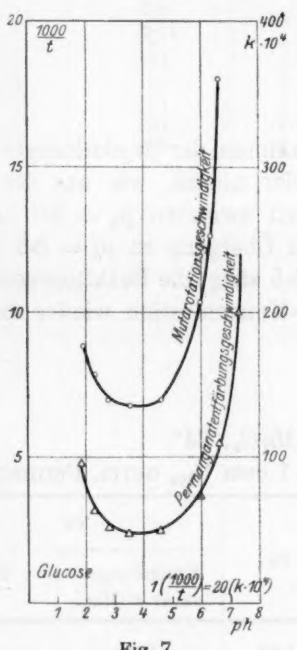


Fig. 7.

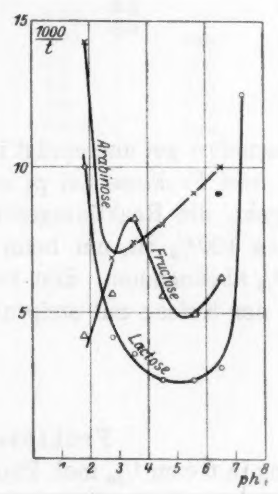


Fig. 8.
Oxydationsgeschwindigkeit von Laktose, Arabinose und Fruktose durch $KMnO_4$ in Phosphatgemischen wechselnder Acidität.

Bei Anwendung von $^1/_{10}$ norm. Acetatgemischen konnte zwischen $p_h = 3·4$ und $p_h = 4·6$ kein merklicher Unterschied der Oxydationsgeschwindigkeit festgestellt werden. Die in diesem Falle ziemlich unscharfen Entfärbungszeiten betrugen bei 20° etwa 5 Stunden. Bei $p_h = 4$ war nach etwa 4, bei $p_h = 6$ nach 3 Stunden und in reiner Natriumacetatlösung nach etwa 50 Min. die Permanganatfarbe nicht mehr zu erkennen.

Mannose wurde in Phosphatlösungen am langsamsten zwischen $p_h = 2$ und $p_h = 5·5$ oxydiert. Innerhalb dieses Gebietes beobachteten wir 2 Minima der Reaktionsgeschwindigkeit bei $p_h = 2·8$ und $p_h = 4·5$, ein Maximum bei $p_h = 3·5$ (Doppelbestimmungen). Es steht noch nicht fest, ob die zwischen p_h 2 und p_h 5 beobachteten Unterschiede der Entfärbungsdauern die Versuchsfehler überschreiten.

Mannose. Je 60 mg in 6 ccm $^1/_{30}$ mol. Phosphat + 1 ccm $^1/_{200}$ norm. $KMnO_4$; 22°.

p_h	Entfärbungsdauer t (Min.)	$\frac{1000}{t}$
1·85	150	6·7
2·7	185	5·4
3·5	150	6·7
4·5	170	5·9
5·6	160	6·2
6·5	85	11·8

Besonders gut ausgeprägt ist das Maximum der Oxydationsgeschwindigkeit von Fruktose bei $p_h = 3·5$. Hier nimmt, wie aus der Fig. 8 hervorgeht, die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen $p_h = 2·0$ und 3·5 um etwa 100% zu, um beim weiteren Übergang zu $p_h = 5·5$ wieder um 40% abzunehmen. Erst bei $p_h > 5·5$ steigt die Reaktionsgeschwindigkeit der Ketose mit steigender OH'-Konzentration wieder an.

Fruktose und $KMnO_4$; 24°.
Je 60 mg in 6 ccm $^1/_{30}$ mol. Phosphat + 1 ccm $^1/_{200}$ norm. Permanganat.

p_h	23°		p_h	24°	
	Entfärbungsdauer t (Min.)	$\frac{1000}{t}$		Entfärbungsdauer t (Min.)	$\frac{1000}{t}$
1·85	250	4·0	1·85	225	4·5
2·7	190	5·3	2·7	170	5·9
3·5	135	7·4	3·5	105	9·0
4·5	260	3·8	4·5	135	7·4
5·6	285	3·5	5·6	150	6·6
6·5	etwa 250	etwa 4	6·5	120	8·3

Laktose und Arabinose zeigen in dem untersuchten p_h-Gebiet ein der Glukose ähnliches Verhalten bei der Permanganatoxydation. Die Kurve der reziproken Entfärbungszeiten weist für die Laktose ein Minimum bei $p_h = 4$ bis $p_h = 6·5$ auf, für Arabinose ein schärferes bei $p_h = 2·5$ bis 3.

Laktose
gegen Permanganat; 23°.

Je 120 mg in 6 ccm $^1/_{30}$ mol. Phosphat + 1 ccm $^1/_{200}$ norm. Permanganat.

p_h	Entfärbungsdauer t (Min.)	$\frac{1000}{t}$
1·85	100	10
2·7	240	4·2
3·5	280	3·6
4·5	375	2·7
5·6	370	2·7
6·5	320	3·1
7·2	80	12·5

Arabinose
gegen Permanganat; 24°.

Je 60 mg in 6 ccm $^1/_{30}$ mol. Phosphat + 1 ccm $^1/_{200}$ norm. Permanganat.

p_h	Entfärbungsdauer t (Min.)	$\frac{1000}{t}$
1·85	70	14·3
2·7	145	6·9
3·5	135	7·4
4·5	125	8
5·6	110	9·1
6·5	100	10

Oberflächenspannung von Tetralin, Dekalin und Spindelöl.

Von

L. Grunmach und G. Schweikert.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 9. 10. 24.)

In den letzten Jahren ist von verschiedenen Seiten[1]) wiederholt auf die Wichtigkeit der Kapillarkonstanten der Öle und ihrer Ersatzstoffe für Wissenschaft und Industrie hingewiesen worden. Wir veröffentlichen nachstehend die Ergebnisse von Bestimmungen der Oberflächenspannung zweier Öle, des Tetralin und Dekalin, die wegen ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften zu den interessantesten und wichtigsten Ersatzstoffen gehören, und eines Spindelöls der Ölwerke Stern & Sonneborn in Hamburg Kl. Grasbrock. Das Tetralin wurde von der Tetralingesellschaft, Berlin C, Beerenstr., das Dekalin von der Firma J. D. Riedel, Berlin-Britz bezogen.

Die Untersuchungen sind nach zwei Methoden durchgeführt worden, nach der Steighöhenmethode zwischen geneigten Platten mit dem Kapillarplattenapparat, sowie nach der Methode der Kapillarwellen mit dem Kapillarwellenapparat. Hinsichtlich der Einzelheiten der Methoden, der Konstruktion und Handhabung der genannten Apparate verweisen wir auf die früheren Veröffentlichungen[2]) und beschreiben nur die angewandten Modifikationen derselben.

[1]) L. Ubbelohde, Petroleum 1911—1912, S. 773; v. Dallwitz-Wegener, Über neue Wege zur Untersuchung von Schmiermitteln, Berlin-München 1919; Petroleum 1920, Bd. 16, S. 259, 285 ff.; D. Holde, Chemiker-Zeitung 1922, Nr. 1, S. 1; v. Dallwitz-Wegener, Zeitschr. f. techn. Phys. 3, 21 (1922).

[2]) L. Grunmach, Über einen neuen Plattenapparat zur Bestimmung von Kapillaritätskonstanten nach der Steighöhenmethode, Verh. d. d. Physik. Ges. 12, 847 (1910); L. Grunmach, Universal-Messapparat zur photographischen Aufnahme und zu mikrometrischer Ausmessung von Kapillarwellen, Verh. d. d. Physik. Ges. 15, 134 (1913).

A. Kapillarplattenapparat.

Um für unsere Untersuchungen möglichst geringe Flüssigkeitsmengen bei der Anwendung dieses Apparates zu benötigen, wurden einige zweckentsprechende Abänderungen an demselben vorgenommen. Die an einem drehbaren Tragarm in das Innere des Apparates hängende bewegliche Platte P_3 wurde mit einem längeren Aufhängestift versehen, so dass sie möglichst tief in die Flüssigkeit eintauchte und fast den Boden der Küvette berührte. Ferner wurde ein neues Hyperbeltafelstück aus einem grösseren Format (18 $\times$ 24) einer von der Firma Gebr. Wichmann, Berlin, gelieferten geodätischen Hyperbeltafel mittels Diamant so geschnitten, dass die horizontale Abszissenachse des Koordinatensystems der Tafel möglichst tief, nur etwa $^1/_2$ bis 1 cm über den unteren Rand der beweglichen Platte zu liegen kam und die vertikale Ordinatenachse fast bis zum oberen Rand des Apparates hinaufragte. Dadurch wurde es möglich, mit Flüssigkeitsmengen von 30—40 ccm auszukommen und zugleich den in Form einer Hyperbel sich einstellenden Flüssigkeitsmeniskus über eine beträchtlich grössere Strecke als bei der früheren Anordnung auf seine Übereinstimmung mit einer Kurve der Hyperbeltafel zu prüfen. Zur Beobachtung und Einstellung der Hyperbeln benutzten wir ein kleineres Kathetometer, das in einiger Entfernung (etwa 1 $^1/_2$ m) auf einem einstellbaren Stativ aufgestellt war auf einer Platte, die zwischen zwei festen Schienen in horizontaler Richtung verschoben werden konnte. Die Justierung des Fernrohres senkrecht zur Ebene der vorderen Platte des Kapillarplattenapparates geschah mit Hilfe eines auf diese Platte geklemmten planen Spiegels analog der Methode der Autokollimation.

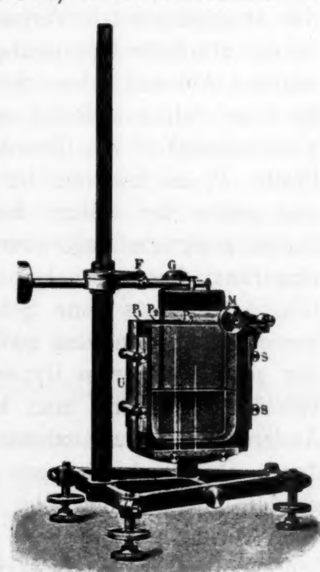


Fig. 1.

Bei der Einstellung der Flüssigkeitsmenisken auf die Kurven der Hyperbeltafel stellten sich zunächst wieder einige Schwierigkeiten ein, die schon bei den ersten Untersuchungen mit diesem Apparat beobachtet und beschrieben worden sind[1]). Es zeigte sich nämlich, dass

[1]) A. a. O., S. 857.

der Flüssigkeitsmeniskus bei genauester Einstellung der Koordinatenachsen der Tafel nicht in seinem ganzen Verlauf mit einer Hyperbelkurve zusammenfiel, sondern zuerst, da noch bei grösseren Flüssigkeitsmengen die kleinere Hyperbeltafel benutzt wurde, war die Krümmung des Meniskus geringer als die der Hyperbel, so dass die Meniskenkurve um so stärker nach unten, das ist in Richtung kleinerer Ordinatenwerte von der Kurve abwich, je geringer der Plattenabstand und um so grösser also die Steighöhe war, während später bei Benutzung der veränderten Anordnung der grossen Hyperbeltafel gerade das entgegengesetzte Verhalten des Meniskus sich zeigte, derselbe also infolge stärkerer Krümmung mit zunehmender Steighöhe in stets wachsendem Abstand über der entsprechenden Kurve der Tafel verlief. Es liess sich nun leicht zeigen, dass diese Erscheinung auf der Ungleichmässigkeit des Druckes beruhte, mit welchem die bewegliche Platte P_3 im Inneren der Küvette gegen die feste Vorderwand P_1 und gegen die Spitze der Mikrometerschraube M gepresst wurde. Durch geeignete Regulierung der Schraube F und möglichste Verringerung dieses Druckes war es nach sorgfältigster Reinigung der Glasflächen stets ohne Schwierigkeit möglich, eine absolut vollkommene Übereinstimmung zwischen Flüssigkeitsmeniskus und einer Kurve der genau justierten Hyperbeltafel zu erreichen. Dieses wird leicht verständlich, wenn man bedenkt, dass bei grossen Steighöhen die Änderung des Plattenabstandes um wenige tausendstel Millimeter, die durch geringe Änderungen des Druckes hervorgerufen werden kann, genügt, um die Steighöhe sehr merklich zu verändern. Um zudem auch geringfügige seitliche Verrückungen der beweglichen Platte im Inneren der Küvette zu verhindern, die auch infolge der geringen Tiefe ihres Eintauchens in die Flüssigkeit bei dem allmählichen Drehen der Mikrometerschraube jetzt ausserordentlich leicht eintraten, und um zugleich die Einstellung des seitlichen, an die Vorderwand anliegenden Randes der Platte auf die vertikale Ordinatenachse der Hyperbeltafel zu erleichtern, wurde an dem verlängerten Tragarm der Platte eine in der Höhe verstellbare Schraube angebracht, gegen die der obere Rand der Platte an dieser (rechten) Seite mit geringem Druck anlag, den eine an der anderen (linken) Seite zwischen Tragarm und Platte eingesetzte kleine Spiralfeder auf die Platte ausübte.

Die primäre, eigentliche Ursache der beschriebenen Schwierigkeiten liegt sicherlich darin begründet, dass die Aufhängung der beweglichen Platte P_3 nicht günstig ist. Zweckmässig müsste dieselbe nicht, wie es jetzt der Fall ist, in ihrer Mitte drehbar aufgehängt sein,

sondern naturgemäss sollte sich der Aufhängepunkt genau in der Fortsetzung des vorderen seitlichen Randes der Platte befinden, der an die vordere Wand der Küvette fest anliegt, und um den als Achse die bewegliche Platte durch Verstellung der Mikrometerschraube gedreht wird.

Hat man es in der oben beschriebenen Weise erreicht, dass die Flüssigkeitsmenisken bei dem allmählichen Drehen der Mikrometerschraube sukzessiv stets genau mit einer Kurve der Hyperbeltafel zusammenfallen, so stimmen auch die aus den Beobachtungsreihen berechneten Werte der Oberflächenspannung bis zu den höchsten Hyperbeln sehr gut überein. Es zeigte sich dann keine Spur eines Ganges in den Zahlen, wie dieses bei den Anfangsmessungen leicht in die Erscheinung trat und bereits in der ersten Arbeit über den Kapillarplattenapparat beobachtet und näher charakterisiert worden ist. Den Nullpunkt der Mikrometerschraube bestimmt man am zweckmässigsten und zuverlässigsten mittels der Interferenzstreifen an der beweglichen Platte selbst, wenn dieselbe an der vorderen Glasfläche P_2 völlig anliegt. Die Berechnung der Oberflächenspannung geschah nach der Gleichung:

$$\alpha = x \cdot y \cdot \sigma \cdot \operatorname{tg} \frac{\varphi}{2},$$

worin x und y die Ordinaten eines Hyperbelpunktes, φ der Neigungswinkel der Platten und σ das spez. Gewicht ist. Es ist $\operatorname{tg} \frac{\varphi}{2} = \frac{n}{l}$, wo n den Plattenabstand bedeutet, wie er mit der Mikrometerschraube gemessen wird, und l der Abstand der Schraubenspitze vom festliegenden Plattenrande ist. Letzterer hat den konstanten Wert $l = 95{\cdot}5$ mm.

B. Kapillarwellenapparat.

An diesem Apparat sind gegenüber den in früheren Arbeiten eingehend beschriebenen Konstruktionen und Methoden keine Abänderungen in Anwendung gekommen. Als Wellenerreger wurde die auch früher angewandte, von der Phys. Techn. Reichsanstalt geeichte Stimmgabel P. T. R. II 38 (Nr. 375) benutzt. Die Schwingungszahl n in Abhängigkeit von der Temperatur wird durch folgende Gleichung gegeben:

$$n = 253{\cdot}17 \mp 0{\cdot}05 - 0{\cdot}025 \cdot (t - 19).$$

Der Abstand der Stimmgabelspitzen wurde mit der Teilmaschine auf tausendstel Millimeter gemessen. Es war: Ganghöhe der Teilmaschine 1 $U = 0{\cdot}8525$ mm; Spitzenabstand $24\,U + 87{\cdot}9\,p =$ **21·209 mm.**

Die Berechnung der Oberflächenspannung α geschieht hier nach der Kelvinschen Formel:

$$\alpha = \left(\frac{n^2 \cdot \lambda^3}{2\pi g} - \frac{\lambda^2}{4\pi^2}\right) \cdot \sigma,$$

worin λ die Länge der Kapillarwellen und g die Erdbeschleunigung ist.

I. Tetralin.

Das spez. Gewicht σ des Tetralins ist mit dem Pyknometer bestimmt worden. Die Resultate sind:

bei 19·0° C. $\sigma = 0{\cdot}9624_2$ g/ccm
bei 21·2° C. $\sigma = 0{\cdot}9612_0$ „
bei 23·5° C. $\sigma = 0{\cdot}9591_2$ „

Mit einem mittleren Ausdehnungskoeffizienten der Öle ($\beta = 7{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$) ist der Mittelwert des spez. Gewichts bei 0° C. berechnet zu:

$$\sigma_0 = \sigma_t(1 + \beta t), \quad \sigma_0 = 0{\cdot}9766_6 \text{ g/ccm}.$$

Die Beobachtungen ergaben als Mittelwerte aus den Ablesungen von:

1. 10 Hyperbeln: $\frac{\alpha}{\sigma} = 3{\cdot}169$ qmm; Temp. $19{\cdot}3_5$° C.;
$\sigma_{19\cdot35} = 0{\cdot}9625$; $\alpha =$ **3·483 mg/mm.**

2. 11 Hyperbeln: $\frac{\alpha}{\sigma} = 3{\cdot}627$ qmm; Temp. $19{\cdot}3_5$° C.;
$\alpha =$ **3·491 mg/mm.**

3. 15 Hyperbeln: $\frac{\alpha}{\sigma} = 3{\cdot}668$ qmm; Temp. 14·3° C.;
$\sigma_{14\cdot3} = 0{\cdot}9662$; $\alpha =$ **3·544 mg/mm.**

4. 9 Hyperbeln: $\frac{\alpha}{\sigma} = 3{\cdot}535$ qmm; Temp. 20·3° C.;
$\sigma_{20\cdot3} = 0{\cdot}9618$; $\alpha =$ **3·400 mg/mm.**

Mit dem Kapillarwellenapparat ergaben sich folgende Mittelwerte aus:

1. 10 Beobachtungen: $8\frac{\lambda}{2} = 447{\cdot}8\,p$; Temp. 17·9° C.;
Spitzenabstand 1543·0 p; daher:
$$8\frac{\lambda}{2} = \frac{21{\cdot}209}{1543{\cdot}0} \cdot 447{\cdot}8 = \mathbf{6{\cdot}155_0 \text{ mm.}}$$

2. 10 Beobachtungen: $8\frac{\lambda}{2} = 444{\cdot}5_2\,p$; Temp. 17·9° C.;
Spitzenabstand 1543·0 p; daher:
$$8\frac{\lambda}{2} = \frac{21{\cdot}209}{1543{\cdot}0} \cdot 444{\cdot}5_2 = \mathbf{6{\cdot}109_8 \text{ mm.}}$$

3. 5 Beobachtungen: $8\frac{\lambda}{2} = 451{\cdot}1_4\,p$; Temp. 18·55° C.;

Spitzenabstand 1560·9 p; daher:

$$8\frac{\lambda}{2} = \frac{21{\cdot}209}{1560{\cdot}9}\cdot 451{\cdot}1_4 = \mathbf{6{\cdot}130_0\ mm}.$$

Hauptmittel aus den drei vorstehenden Beobachtungsreihen:

$$\frac{\lambda}{2} = 0{\cdot}7664\ \text{mm; Temp. } 18{\cdot}1^\circ\ \text{C.;}$$

spez. Gewicht $\sigma_{18\cdot 1} = 0{\cdot}9634_0$; $\alpha = \mathbf{3{\cdot}547\ mg/mm}$.

Tabelle 1.
Tetralin; $\sigma_0 = 0{\cdot}9766_6$.

	Temp. C°	α mg/mm
Kapillarplattenapparat	$19{\cdot}3_5$	3·483
	$19{\cdot}3_5$	3·491
	14·3	3·544
	20·3	3·400
Kapillarwellenapparat	18·1	3·547
Gesamtmittel	18·3	3·493

II. Dekalin.

Die Bestimmung des spez. Gewichts im Pyknometer ergab:

$$\sigma = 0{\cdot}891_3\ \text{g/ccm; Temp. } 16{\cdot}8^\circ\ \text{C.}$$

Mit dem mittleren Ausdehnungskoeffizienten $\beta = 7{\cdot}6\cdot 10^{-4}$ folgt daraus für 0° C.:

$$\sigma = 0{\cdot}9026\ \text{g/ccm}.$$

Die Beobachtungen mit dem Kapillarplattenapparat ergaben als Mittelwerte aus den Ablesungen von:

1. 19 Hyperbeln: $\frac{\alpha}{\sigma} = 3{\cdot}612$ qmm; Temp. 18·9° C.;

$\sigma_{18\cdot 9} = 0{\cdot}8899$ g/ccm; $\alpha = \mathbf{3{\cdot}214\ mg/mm}$.

2. 19 Hyperbeln: $\frac{\alpha}{\sigma} = 3{\cdot}609$ qmm; Temp. $19{\cdot}8_5$° C.;

$\sigma_{19\cdot 8_5} = 0{\cdot}8892$ g/ccm; $\alpha = \mathbf{3{\cdot}209\ mg/mm}$.

Der Kapillarwellenapparat ergab die folgenden Mittelwerte aus:

1. 10 Beobachtungen: $8\frac{\lambda}{2} = 458{\cdot}1\,p$; Temp. $17{\cdot}9_5$° C.;

Spitzenabstand 1597·0 p; daher:

$$8\frac{\lambda}{2} = \frac{21{\cdot}209}{1597{\cdot}0}\cdot 458{\cdot}1 = \mathbf{6{\cdot}084\ mm}.$$

2. 10 Beobachtungen: $8\frac{\lambda}{2} = 442{\cdot}2\,p$; Temp. 17·9° C.;

Spitzenabstand 1545·1 p; daher:

$$8\frac{\lambda}{2} = \frac{21{\cdot}209}{1545{\cdot}1}\cdot 442{\cdot}2 = \mathbf{6{\cdot}070\ mm}.$$

3. 10 Beobachtungen: $8\frac{\lambda}{2} = 444{\cdot}5\,p$; Temp. 17·6° C.;

Spitzenabstand 1544·5 p; daher:

$$8\frac{\lambda}{2} = \frac{21{\cdot}209}{1544{\cdot}5}\cdot 444{\cdot}5 = \mathbf{6{\cdot}104\ mm}.$$

Hauptmittel aus vorstehenden drei Beobachtungsreihen:

$$\frac{\lambda}{2} = 0{\cdot}7607 \text{ mm; Temp. } 17{\cdot}8^\circ \text{ C.}; \quad \frac{\alpha}{\sigma} = 3{\cdot}602 \text{ qmm};$$

$$\sigma_{17\cdot8} = 0{\cdot}8906 \text{ g/ccm}; \quad \alpha = \mathbf{3{\cdot}208\ mg/mm}.$$

Tabelle 2.

Dekalin; $\sigma_0 = 0{\cdot}9026$ g/ccm.

	Temp. C°	α mg/mm
Kapillarplattenapparat	18·9	3·214
	19·8$_5$	3·209
Kapillarwellenapparat	17·8	3·208
Gesamtmittel	18·8	3·210

III. Spindelöl.

(Ölwerke Stern-Sonneborn A. G. Hamburg.)

Von der Fabrik war als spez. Gewicht bei mittlerer Temperatur angegeben:

$$\sigma = 0{\cdot}919 \text{ g/ccm}.$$

Mit dem Pyknometer wurde ermittelt:

$$\sigma_{22\cdot4} = 0{\cdot}916_3 \text{ g/ccm; Temp. } 22{\cdot}4^\circ \text{ C.}$$

Mit einem mittleren Ausdehnungskoeffizienten $\beta = 8{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$ folgt daraus für 0° C.:

$$\sigma_0 = 0{\cdot}9327 \text{ g/ccm}.$$

Die Beobachtungen mit dem Kapillarplattenapparat ergaben als Mittelwert aus den Ablesungen von:

1. 5 Hyperbeln: $\frac{\alpha}{\sigma} = 3{\cdot}440$ qmm; Temp. 19·5° C.;

$$\sigma_{19\cdot5} = 0{\cdot}9184; \quad \alpha = \mathbf{3{\cdot}160\ mg/mm}.$$

2. 12 Hyperbeln: $\frac{\alpha}{\sigma} = 3{\cdot}451_5$ qmm; Temp. 20·9° C.;

$$\sigma_{20\cdot 9} = 0{\cdot}9173;\ \alpha = \mathbf{3{\cdot}166\ mg/mm.}$$

3. 29 Hyperbeln: $\frac{\alpha}{\sigma} = 3{\cdot}472$ qmm; Temp. 17·2° C.;

$$\sigma_{17\cdot 2} = 0{\cdot}9201;\ \alpha = \mathbf{3{\cdot}195\ mg/mm.}$$

4. Als Beispiel für die gute Übereinstimmung der einzelnen Ablesungen geben wir die letzte Beobachtungsreihe ausführlich wieder:

Nullpunkt der Mikrometerschraube: + 157 *p*.

Hyperbel	Mikrometer-Schraube	$\frac{\alpha}{\sigma}$ qmm	Temp.
35	+ 251·5 *p*	3·462	21·2
34	+ 254·0	3·452	
33	+ 257·0	3·453	
32	1 *U* + 10·5	3·468	
31	1 + 13·5	3·457	
30	1 + 17·0	3·487	
29	1 + 20·5	3·447	
28	1 + 24	3·431	
27	1 + 28	3·422	
26	1 + 33	3·431	
25	1 + 39	3·456	
24	1 + 45·5	3·480	
14	1 + 143·0	3·459	
13	1 + 158	3·417	
12	1 + 182·5	3·461	
11	1 + 206·0	3·444	
10	1 + 235·0	3·435	
9	2 + 23·5	3·455	21·7
	Mittel:	$3{\cdot}451_0$	21·5

Spez. Gewicht: $\sigma_{21\cdot 5} = 0{\cdot}9169$ g/ccm; $\alpha = \mathbf{3{\cdot}164\ mg/mm.}$

Tabelle 3.

Spindelöl; $\sigma_0 = 0{\cdot}9327$ g/ccm.

	Temp. C°	α mg/mm
Kapillarplattenapparat	19·5	3·160
	20·9	3·166
	21·5	3·164
	17·2	3·195
Mittel	19·8	3·171

In neuerer Zeit ist von v. Dallwitz-Wegener[1]) versucht worden, den Randwinkel Θ von Öl gegen Flächen aus verschiedenen festen

[1]) Petroleum 1920, Bd. 16, S. 285 ff.

Stoffen (Metallen) zu bestimmen. Er bedient sich dazu der Kombination der Formeln für die Steighöhe zwischen parallelen Platten und zwischen Platten, die um eine horizontale Achse gegeneinander um einen sehr kleinen Winkel (etwa 1°) geneigt sind. Er benutzt einen eigens hierzu konstruierten Apparat, den „Molmesser". Durch Elimination der Oberflächenspannung α aus beiden Formeln berechnet er einen Ausdruck für tg Θ, der nur leicht zu messende Konstanten des Apparates und die beiden Steighöhen enthält. Aus dieser Gleichung für tg Θ folgert er dann unter anderem, dass das Jurinsche Gesetz über die indirekte Proportionalität zwischen Plattenabstand und Steighöhe für geneigte Platten nicht gültig ist. Diese Überlegungen beruhen jedoch auf einem Irrtum, der bei Aufstellung der Gleichung für die Steighöhe zwischen geneigten Platten unterlaufen ist. Bekanntlich hängt der (hydrostatische) Druck einer Flüssigkeitssäule beliebiger Form abgesehen von dem spez. Gewicht und der Höhe nur von der Grösse der Grundfläche ab. Demgemäss ist für die Berechnung des Flüssigkeitsgewichtes, das von der Randkurve des gehobenen Meniskus zwischen geneigten Platten getragen wird, das Produkt aus spez. Gewicht, Steighöhe und Plattenabstand an derjenigen Stelle einzusetzen, an welcher sich die äussere (nicht gehobene) Flüssigkeitsoberfläche befindet, nicht hingegen an der Stelle des gehobenen Meniskus, wie dieses bei v. Dallwitz-Wegener geschieht. Auf Grund dieser Bemerkungen kann die von v. Dallwitz-Wegener abgeleitete Formel mit Leichtigkeit korrigiert werden. Dadurch ergibt sich einmal ein wesentlich anderer Wert für den Randwinkel Θ und zudem tritt das Jurinsche Gesetz auch für geneigte Platten wieder in seine volle Gültigkeit ein. Leider sind in der angezogenen Arbeit nur die Endresultate für den Randwinkel, nicht hingegen die einzelnen Beobachtungsergebnisse aufgeführt, so dass eine Umrechnung nach der korrigierten Formel für uns unmöglich ist.

Vorstehende Arbeit habe ich gemeinsam mit Herrn Geh. Reg. Rat Prof. Dr. L. Grunmach ausgeführt und auf seine Veranlassung hin ausgearbeitet. Obwohl derselbe inzwischen verstorben ist, glaube ich doch berechtigt zu sein, die Arbeit der Öffentlichkeit zu übergeben.

G. Schweikert.

Untersuchungen über die magneto-chemischen Erscheinungen.

Von

A. Schükarew.

(Mit 17 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 7. 24.)

Obgleich diese Arbeit nicht beendet ist, ist doch das faktische Material bis jetzt genügend gross, und da ich fast keine Hoffnung haben kann, es persönlich durchzuarbeiten, so erlaube ich mir, alle meine Beobachtungen, möglichst ohne jegliche theoretische Interpretation, zu veröffentlichen. Die erste kleine Notiz über diesen Gegenstand war in der physikalischen Zeitschrift abgedruckt[1]).

Der Strom der chemischen Polarisation.

Die Frage nach dem Einfluss des Magnetfeldes auf chemische Prozesse war der Gegenstand vieler früherer sowohl theoretischer wie experimenteller Untersuchungen: die letzten waren meist erfolglos, mit Ausnahme der Versuche von Gross[2]), welcher fand, dass ein magnetisiertes Eisenstäbchen in $FeCl_3$-Lösung ein höheres Potential zeigte als ein unmagnesiertes. Der Strom hängt nicht von der Anordnung der Pole in dem magnetisierten Stäbchen ab und tritt auch in der $Fe(NO_3)_3$-Lösung auf. Man beobachtet keinen Strom in $FeCl_2$- und $FeSO_4$-Lösungen, auch nicht in KNO_3-Lösung. Hurmuzescu[3]), Bucherer[4])

[1]) **15**, 670 (1914). Die Vorträge wurden in der russischen physikalischen und chemischen Gesellschaft am 23. April 1915 und in der deutschen physikalischen Gesellschaft am 8. Juni 1923 gehalten.

[2]) W. A. Sitzungsber. **92**, 1373 (1885).

[3]) Journ. de Phys. (3) **4**, 118 (1895)

[4]) W. A. **58**, 564.

und andere wiederholten die Versuche von Gross und gaben einige theoretische Berechnungen des entstandenen Stromes. Fast alle Autoren schreiben diesen Strom dem Umstand zu, dass das Stäbchen magnetisiert (paramagnetisch) war. Das ist unrichtig. Ich beobachtete die analoge Erscheinung (siehe weiter unten) auch mit dem unmagnetischen Metall. Die Ursache der Erscheinung liegt in der Reaktion zwischen dem Eisen und $FeCl_3$ oder $Fe(NO_3)_3$-Lösungen.

Da die Frage des Einflusses des Magnetfeldes auf chemische Reaktionen in Fällen der Benutzung von Eisen durch dessen paramagnetische Eigenschaften verwickelt wird, so entschloss ich mich, in meinen eigenen Versuchen von dem Gebrauch des Eisens gänzlich abzusehen. Ich machte erstens Bestimmungen der Reaktionsgeschwindigkeiten im starken Magnetfelde (grosser Du Boischer Elektromagnet, Strom bis 15 Amp., Polabstand 3–5 cm) und wählte die schnell verlaufende Reaktion zwischen KJ- und $FeCl_3$-Lösungen ($^1/_{100}$ norm.), welche ich früher nach der Kompensationsmethode untersuchte[1]. Die Resultate waren negativ. Das Magnetfeld übte keinen Einfluss auf die Geschwindigkeiten dieser Reaktionen aus. Dann machte ich folgende Arbeitsvoraussetzungen. Wenn man annimmt, dass jede chemische Reaktion wesentlich aus der Ausgleichung der Ionenladungen bestehe, so müssen, da diese Ausgleichung dem Elementarstrom äquivalent sein muss, die Entladungen in dem Magnetfelde, wenn nur teilweise, perpendikular den Magnetlinien sich orientieren, und wenn wir in die reagierende Lösung, bei diesen Bedingungen, zwei Platinplatten setzen und sie mit dem Galvanometer verbinden, so müssen wir einen Strom erwarten.

Ich stellte diesen Versuch an. Ich nahm dieselbe Reaktion $KJ + FeCl_3$ (0·01 norm.), aber wenn ich in die reagierende Mischung ohne Magnetfeld zwei gleiche Platinplatten einsetzte (die Platten waren von demselben Stück des Platinbleches abgeschnitten und auf elektrische Gleichheit mittels K_2SO_4-Lösung geprüft), so bekam ich sehr starken Strom. Ich glaubte anfangs, dass dieser Strom von der unvollkommenen Mischung der beiden reagierenden Flüssigkeiten abhänge. Ich nahm die Platten heraus, wusch sie mit destilliertem Wasser, rührte stark die reagierende Mischung und setzte die Platten nochmal ein. Der Galvanometer zeigte wiederum den Strom, welcher bis 20 Minuten dauerte.

Es ist evident, dass dieser Strom von der Reaktion selbst verursacht ist. Ich nannte ihn den Strom der chemischen Polarisation.

---

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **38**, 353.

Da dieser Strom genügend stark war (bis 17 Millivolt), so schien es mir anfangs aussichtslos, weiter nach dem Magnetoeffekt zu suchen. Die Arbeit wurde unterbrochen und erst nach einem Jahre an anderem Orte und bei etwas anderen Bedingungen wieder aufgenommen.

Die Reaktion $KJ + FeCl_3$ ist nicht die einzige, welche den Strom der chemischen Polarisation zeigt. Ich beobachtete diesen Strom auch bei den Reaktionen

0·1 norm. CrO_3 + 0·1 norm. H_2SO_4 + 0·1 norm. KJ
0·1 „ $KMnO_4$ + 0·1 „ H_2SO_4 + 0·1 „ $C_2H_2O_4$
3 % H_2O_2 + 0·1 „ H_2SO_4 + 0·1 „ KJ
$^1/_{40}$ norm. $AuCl_3$ + $^1/_{40}$ norm. KJ

und anderen. Man beobachtet diesen Strom nicht nur bei den folgenden Reaktionen, sondern auch oft bei denen, welche schon vollendet sind. Löst man z. B. Zn in H_2SO_4 und setzt nach der Vollendung der Reaktion in die Lösung zwei elektrisch genau gleiche Platinplatten, so beobachtet man den Strom. Die Erscheinung dauert genügend lange; man kann vielemal die Platten herausziehen, sie mit Wasser waschen, die Flüssigkeit gut vermischen und bei Eintauchen der Platten nochmals den Strom beobachten. Man kann die Resultate der chemischen Polarisation von der schon vollendeten Reaktion auch in festem Stoff beobachten. Nimmt man z. B. zwei Platten aus chemisch reinem Zn, bestimmt ihren Potentialunterschied in Na_2SO_4-Lösung (sie geben fast immer gewisse Unterschiede) und setzt dann die Platten in HNO_3, so beobachtet man nach Waschen der Platten und nochmaligem Einsetzen in die Na_2SO_4-Lösung sehr bedeutende Erhöhung der Potentialdifferenz. Die Wiederholung des Ätzens mit HNO_3 erhöht diese Differenz. Diese Erscheinung tritt nur dann auf, wenn für das Ätzen genügend starke Salpetersäure benutzt wurde, so dass beim Ätzen Stickstoffoxyde entweichen: das Ätzen mit verdünnter Salpetersäure gibt keine Erhöhung der Potentialdifferenz, ebensowenig das Ätzen mit H_2SO_4 und HCl. Man könnte glauben, dass diese Potentialdifferenz dadurch entstehe, dass beim Ätzen die Oberflächen der Platten sich mit Oxyden bedecken. Gegen diese Interpretation sprechen aber folgende Versuche. Nach genügendem Ätzen der Platten mit HNO_3 und Auftreten der Potentialdifferenz setzt man diese Platten in H_2SO_4- oder HCl-Lösung und ätzt sie, bis graue Farbe der Oberfläche auftritt. Bei Eintauchen in die Na_2SO_4-Lösung bekommt man wie früher erhöhte Potentialdifferenz.

Nicht nur chemische, sondern auch kristallinisch-mechanische Veränderungen verursachen in den Zinkplatten und Stäbchen die Polari-

sation, welche ebenso in der Potentialdifferenz gegen unmodifizierte Stücke sich zeigt. So z. B. nimmt man zwei Stücke des chemisch reinen Zinks, misst in der Na_2SO_4-Lösung ihre Potentialdifferenz und schlägt dann eins zweimal mit dem Hammer — nicht an der Eintauchstelle, sondern hoch oben — oder schneidet hier ein Stück weg, so bekommt man eine bedeutende Potentialdifferenz. Das gebrochene Stück wird positiv. Dieselbe Erscheinung beobachtet man auch beim Brechen der Zinkstäbchen, welche in $FeCl_3$-Lösung eingetaucht sind: bricht man das positiv gewordene Stäbchen ab, so wird es noch mehr positiv; bricht man nun das negative Stäbchen ab, so verkleinert sich die Potentialdifferenz und kehrt sich schliesslich um.

Was die Richtung des Stromes der chemischen Polarisation anbetrifft, so beobachtete ich, dass bei der Reaktion $KJ + FeCl_3$ dieser Strom immer von der grösseren Platinplatte zur kleineren geht. Darum

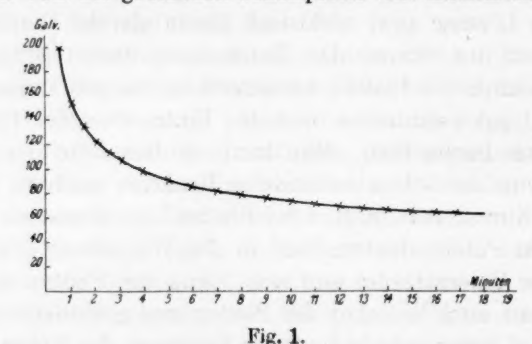


Fig. 1.

erhält man den stärksten Strom der chemischen Polarisation, wenn man zwei Platinplatten von möglichst verschiedener Oberfläche nimmt. Goldplatten, ebenso zwei Koksstäbchen von verschiedener Oberfläche (diese Stäbchen sind mehrfach mit Wasser ausgekocht bis sie mit der $FeCl_3$-Lösung keinen Strom zeigten) gaben ebenso den Strom von der grösseren Oberfläche zur kleineren, aber schwarz platinierte Platinelektroden gaben den Strom der umgekehrten Richtung.

Die gewöhnlichen Platinplatten zeigen bei der Wiederholung der chemischen Polarisation bei der Reaktion $KJ + FeCl_3$ einige Ermüdung: sie geben immer schwächeren und schwächeren Strom. Wie neuerdings Prof. Pisarzevski zeigte, welcher die nähere Untersuchung des Stromes der chemischen Polarisation übernahm, hängt diese Ermüdung davon ab, dass die Platten während der Reaktion sich mit Eisenoxyd bedecken. Diese Ermüdung beseitigt man leicht, indem man die Platten einige Minuten in starke Salzsäure eintaucht.

Der Strom der chemischen Polarisation schwächt sich mit der Zeit ab. In einem Falle habe ich diese Abschwächung genau verfolgt. Sie ist in der Kurve Fig. 1 dargestellt. Ich habe einen Versuch gemacht, nach dieser Kurve die Geschwindigkeit der Reaktion und deren Konstante zu berechnen. Aber es ist mir nicht gelungen. Neuerdings hat aber die Mitarbeiterin von Prof. Pisarzevski, M. Rosenberg, diese Aufgabe übernommen und es ist ihr gelungen, die Ordnung dieser Reaktion genau zu bestimmen.

Die Betrachtung der Kurve Fig. 1 zeigt, dass der Strom der chemischen Polarisation nach raschem Abfallen einen fast konstanten Wert erreicht, wo er genügend lange stehen bleibt. Es war darum interessant, in dieser Periode der Reaktion den Einfluss des Magnetfeldes zu prüfen.

Magnetochemischer Effekt der frei verlaufenden Reaktionen.

Die Resultate dieser Prüfung sind folgende:

Eine kleine Glasküvette von 2·5 cm Länge, 2 cm Breite und 5 cm Höhe ist zwischen den Polen eines Elektromagnets mit der Feldstärke 3000—6000 eingesetzt. Die Küvette ist mit einem Ebonitdeckel bedeckt, durch den zwei Platinplatten in die Küvette tauchen. Die Drähte, auf denen diese Platten hängen, sind mit Glas gut isoliert und mit dem Galvanometer verbunden (Empfindlichkeit $2 \cdot 10^{-8}$, Eigenwiderstand 100, Nebenwiderstand 900). Der Deckel hat eine Öffnung, durch die ein kleines Glastrichterchen eingeführt wird.

Die reagierenden Lösungen: KJ 0·1 norm. und $FeCl_3$ 0·05 norm.

Erster Fall: Möglichst gleiche Platinplatten sind parallel den Kraftlinien des Feldes eingestellt; sie disponieren sich in dem Felde möglichst symmetrisch zu der Zentrallinie. Man giesst die reagierenden Flüssigkeiten zusammen und wartet bis das Galvanometer, welches stark abgelenkt ist, sich ein wenig beruhigt und genügend langsamen Gang zeigt; dann schliesst man den Elektromagnet. Nach kurzem Induktionsstrom kehrt das Galvanometer nach dem Punkte zurück, bei dem der Elektromagnet eingeschaltet wurde und bewegt sich weiter langsam nach Null. Man beobachtet keinen Magnetoeffekt.

Zweiter Fall: Die Sache liegt anders, wenn man anfangs die Platinplatten asymmetrisch zur Zentrallinie des Feldes disponiert oder in dem früheren Versuche das Gefässchen seitlich bewegt. Dann beobachtet man den Strom, welcher sich dem Strom der chemischen Polarisation überlagert. Bei der Bewegung des Gefässchens kann man leicht bemerken, dass die Platte, welche sich im stärkeren Teile des

Feldes befindet, positiv wird. Fig. 2 stellt eine von diesen Beobachtungen dar.

Dritter Fall. Die Platinplatten sind perpendikular den Kraftlinien gestellt. Man beobachtet keinen Magnetoeffekt.

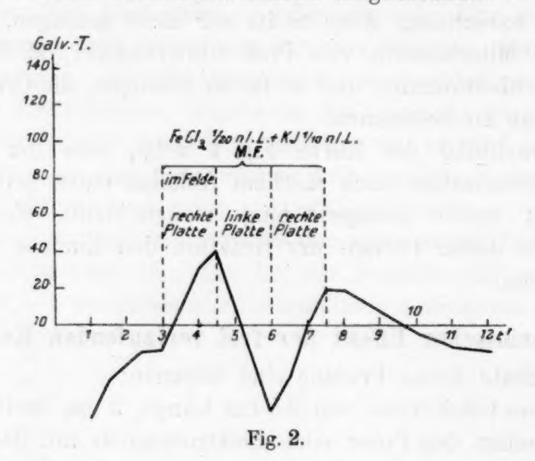


Fig. 2.

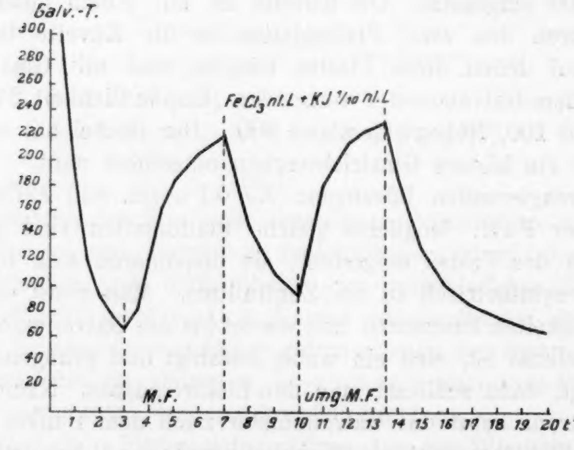


Fig. 3.

Darum wählte ich in den folgenden Versuchen die gekreuzte Anordnung der Platten, indem ich eine von ihnen parallel und andere perpendikular zu den Kraftlinien stellte. Es ist evident, dass diese Anordnung dem Falle entspricht, wenn eine Platte (parallel den Kraftlinien) im Felde sich befindet, die andere aber gänzlich aus dem Felde beseitigt ist, dem Falle, der dem stärksten Magnetoeffekt entspricht.

Das erste, was ich mit diesem System untersuchte, war der Einfluss der Richtung des Feldes auf den Effekt. Die Kurve, Fig. 3, stellt die Ergebnisse dieser Untersuchung dar. Die Umkehrung des Feldes gibt den Effekt von derselben Richtung, was vollkommen mit den Versuchen von Gross übereinstimmt.

Der Strom des Magnetoeffekts, auch bei der Reaktion zwischen KJ und $FeCl_3$, schwankt von einem Versuch zu dem anderen und variiert von 10 bis 60 Teilungen des Galvanometers.

Nicht alle chemischen Reaktionen zeigen den Magnetoeffekt. Den stärksten Effekt beobachtete ich bei der Reaktion

1. 0·1 norm. KJ-Lösung mit der 0·05 norm. $FeCl_3$-Lösung; 10 bis 60 Teilungen. Dann zeigen den Effekt die Reaktionen:

2. 2·5 ccm 0·5 norm. CrO_3-Lösung, 2·5 ccm 0·5 norm. H_2SO_4-Lösung, 5 ccm 1 norm. KJ-Lösung; 9 bis 14 Teilungen.

3. 0·1 norm. VCl_4-Lösung, 1 norm. KJ-Lösung; 2 bis 5 Teilungen.

Folgende Reaktionen, obgleich sie ebenso J abscheiden, zeigen keinen Effekt

$$AuCl_3 + KJ$$
$$KJ + H_2SO_4 + H_2O_2$$
$$K_2S_2O_8 + KJ.$$

Den Effekt kann man nicht den paramagnetischen Eigenschaften des $FeCl_3$ zuschreiben, da die Reaktion

$$FeCl_3 + SnCl_2$$

keinen Effekt gibt.

Schliesslich bereitete ich ein analoges gekreuztes System aus zwei möglichst gleichen Zinkplatten, welche in die 0·05 norm. Lösung von $FeCl_3$ eingetaucht waren. In dem Magnetfelde beobachtete ich den Strom, welcher dem Strom der Reaktion selbst sich überlagerte und von der Platte, die den Kraftlinien parallel war, zu der perpendikularen ging.

Ganz neuerdings ist es mir gelungen, eine Reihe der Magnetoeffekte bei Gasreaktionen zu beobachten.

Es ist bekannt, dass die Reaktion zwischen $NH_3 + HCl$ stark die Luft ionisiert. Verbindet man zwei Platinplatten, welche in den Raum, wo diese Reaktion verläuft, eingeführt sind, mit den Polen der Batterie von 50 Volt Spannung und schaltet in diese Kette das Galvanometer ein, so kann man leicht während der Reaktion in dem Galvanometer einen Strom beobachten. Hat dieser Strom die Sättigungsgrenze erreicht und schaltet man nun den Strom des Elektromagneten ein, so

beobachtet man die Verstärkung dieses Stromes. Folgende Tabelle gibt die Notizen zweier Versuche dieser Art.

Tabelle 1.

Zeit in Min.	Anz. des Galv.	Anz. des Galv.
0	234·0 Luft	232·5 Luft
0·5	234·0 id. + M. F.	232·5 id. + MF.
1	234·2	232·5 $NH_3 + HCl$
1·5	234·2	266
2	234·0 $NH_3 + HCl$ + M. F.	273
2·5	234·0	278
3	235·0	299·0 id. + M. F.
3·5	270·0	300
4	300·0	297—300
4·5	300·0	292 ohne M. F.
5	310·0	292
5·5	312·0	297
6	316·0	309 + M. F.
6·5	300·0 ohne M. F.	301
7	298·0	311
7·5	321·0 + M. F.	314
8	322·0	302 ohne M. F.
8·5	298 ohne M. F.	304
9	299	
9·5	326 + M. F.	

Die Reaktion zwischen NH_3 und HCl ist für die Beobachtungen ungünstig, da bei dieser Reaktion sich festes NH_4Cl bildet, das bald die Platinplatten mit nicht leitender Schicht bedeckt und die Wiederholung des Versuches verhindert.

Viel günstigere Resultate gibt die Reaktion zwischen NO und O_2 aus Luft. So bekam ich den Strom des magnetochemischen Effektes von 4 bis 10 Teilstrichen des Galvanometers (Empfindlichkeit $4{\cdot}10^{-7}$ Volt pro Teilstrich, ohne Eigenwiderstand; die Potentialdifferenz auf den Platten 50 Volt). Die Richtung des Effektes hängt nicht von der Richtung des Magnetfeldes (2000 G.) ab. Der raschere Strom in Gasen vergrössert den Effekt. Der Strom des Effektes ist in diesem Falle dem Ionisationsstrom entgegen gerichtet und geht von der kleineren Platte zur grösseren.

Die gewöhnliche Flamme, auch die Flamme des brennenden Wasserstoffs, zeigt merklichen Magnetoeffekt. In diesen Versuchen müssen die Platten neben der Flamme aufgestellt werden. Ich erinnerte mich dann der alten Versuche von Faraday[1]), welcher nach Zantedeschis Entdeckung der diamagnetischen Eigenschaften der Flamme einen Versuch anstellte, indem er zwei Platindrähte in die Flamme, welche sich in dem Magnetfelde befand, einführte und sie mit dem Galvanometer verband. Er beobachtete keinen Strom. Ich wiederholte diesen Versuch, indem ich in die Wasserstoffflamme einen Draht und eine kleine Platinplatte einführte. Es entstand kein Strom im Magnetfelde. Dann rechtfertigte ich den Draht und die Platte, setzte sie ausserhalb der Flamme, verkleinerte diese, dass sie sie nicht berührte, und bekam sehr guten Magnetoeffekt. Diese Versuche sind erst ganz neuerdings angestellt worden und ich kann sie sehr kurz darlegen.

Schliesslich muss ich noch eine Erscheinung anführen, welche zwar nichts mit dem magnetochemischen Effekt zu tun hat, jedoch einiges mehr analytisches Interesse besitzt. In den meisten oben angeführten Fällen hatte ich in meiner Flüssigkeit freies Jod in der Lösung. Bei Anschalten des Elektromagneten beobachtete ich in dem Galvanometer einen sehr starken Induktionsstrom (bis $\pm$ 80 Teile). Ganz zufällig nahm ich reine KJ-Lösung von derselben Konzentration wie vorher, und bestimmte mit ihr die Stärke des Induktionsstromes. Ich fand nur $\pm$ 4 Teile. Dann setzte ich dieser Lösung einen Tropfen $KJ + J$-Lösung zu. Der Induktionsstrom stieg bis $\pm$ 30 Teile. Ich setzte ein zweites Tröpfchen zu und bekam $\pm$ 52 Teile. Dann wünschte ich zu bestimmen, wie wenig Jod notwendig ist, um den Induktionsstrom der KJ-Lösung merklich zu verändern. Ich fand diese Menge so klein, dass man sie auch mit Stärkelösung nicht entdecken kann. Der Induktionsstrom des Elektromagneten ist ein viel empfindlicherer Indikator auf freies J als Stärke. Man kann bequem die Jodtitration in dem Magnetfelde ausführen. Analoge Erscheinungen beobachtete ich auch mit KBr-Br-Lösungen. Die Cl-Lösungen zeigen sie nicht.

Magnetochemischer Effekt bei der elektrolytischen Reaktion.

Viel stärkeren Magnetoeffekt beobachtet man bei einigen Reaktionen, welche sich bei der Elektrolyse auf den Elektroden oder in der Flüssigkeit selbst vollziehen. Die dazu benutzte Apparatur ist in der Fig. 4 dargestellt. Die Platinplatten L und R sind, wie früher, mit dem

[1]) Experimentelle Untersuchungen. Deutsche Übersetzung III, 431.

Galvanometer verbunden. Die zentrale Platte C und die Elektrode D sind mit zwei Akkumulatoren durch passende Widerstände in Verbindung gebracht, so dass ein elektrolytischer Strom von nicht mehr als 0·001 Amp. durch die Flüssigkeit durch Öffnung a von C nach D oder umgekehrt fliessen kann. Das Gefässchen S (Fig. 4) hat dieselben Dimensionen wie früher ($2{\cdot}5 \times 2 \times 5$) und ist in dem Magnetfelde des kleinen Du-Boisschen Elektromagneten eingestellt (die Feldstärke in den meisten Versuchen ist 2000 bis 7000 G.; die Empfindlichkeit des Galvanometers wie früher $2 \cdot 10^{-8}$ bei Gesamtwiderstand 1000 Ohm). Die Küvette S kann man mit verschiedenen Elektrolyten (ich brauchte meist $10\,^0/_0$ige Lösungen) füllen und Elektrode C entweder positiv oder negativ machen. Führt man bei diesen Bedingungen die Elektrolyse durch, so beobachtet man in dem Galvanometer keinen Strom (Vorperiode), schliesst man aber nun den Elektromagnet, so kommt, nach dem rasch durchgehenden Induktionsstrom, eine dauernde Bewegung des Galvanometers nach einer Seite, welche oft 300 Teilungen meiner Skala übersteigt. Nach dem Ausschalten des Elektromagneten kehrt sich der Galvanometer langsam nach Null.

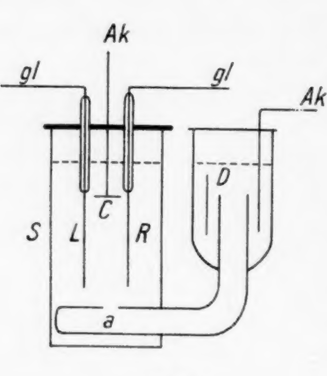


Fig. 4.

Wir bekommen also den neuen Fall des magnetochemischen Effektes. Die Umkehrung der Richtung des Stromes in dem Elektromagnet kehrt gewöhnlich die Richtung des Effektes um; diese Richtung ist in den verschiedenen Fällen verschieden.

Alle diese Erscheinungen erinnern an den bekannten Hall-Effekt, und wenn man wünscht, so kann man ihn mit diesem Namen bezeichnen, aber den wirklichen Hall-Effekt, also die Verschiebung der Äquipotentiallinien des leitenden Stromes in dem Magnetfelde, beobachtet man bei den Elektrolyten nicht. Ich bestätigte diese Tatsache selbst, indem ich die Elektrode C durch ein Siphon ersetzte, in dem sich die Elektrode C befand. Ich beobachtete dann keinen Strom in dem Magnetfelde.

Der Magnetoeffekt unterscheidet sich von Halls Potentialverschiebung noch in folgenden Punkten:

1. Der Effekt ist mit der Reaktion, welche auf der Elektrode C sich vollzieht, eng verbunden. So z. B. umhüllt man die Elektrode C

mit einem kleinen Stück Glasrohr, welches nach unten geöffnet ist und nur wenig unter dem Rande von C in die Lösung eintaucht, so bekommt man keinen Effekt.

2. Es ist auch genügend, die Elektrode C in die Flüssigkeit etwas oberhalb des oberen Randes der Platten L und R zu setzen, um den Effekt zu vernichten.

3. Wie weiter angeführt wird, zeigen nicht alle Reaktionen, die auf der Elektrode C sich abspielen, den Magnetoeffekt.

4. Der Magnetoeffekt ist keine Änderung der Polarisation der Platten L und R, infolge Gegenwart der Elektrolyseprodukte; er hört sofort auf, wenn man die Elektrolyse unterbricht. Man beobachtet dann den Effekt, auch in den Fällen, wenn keine Abscheidung von Produkten der elektrolytischen Reaktion erfolgt und die Reaktion besteht einfach in der Valenzänderung eines der gelösten Ionen. So z. B. bei der Elektrolyse des $FeCl_2$ (C positiv) scheidet sich das entweichende Cl nicht ab und die Reaktion besteht einfach darin, dass $Fe^{\cdot\cdot}$-Ion sich in $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Ion umwandelt.

5. Als ich meinen Vortrag in der deutschen physikalischen Gesellschaft im vorigen Sommer gehalten und die Erscheinung des Magnetoeffekts bei der Abscheidung des Cl aus $BaCl_2$-Lösung demonstriert hatte, stellte mir Prof. Nernst die Frage, ob diese Erscheinung die Potentialänderung des stark polarisierenden Chlors sei, und ob sie auftrete, wenn man ganz mit Chlor gesättigte $BaCl_2$-Lösung nimmt? Ich stellte jetzt diesen Versuch an und bekam sehr starken Magnetoeffekt bei der Abscheidung des Chlors aus der mit Cl frisch und ganz gesättigten $BaCl_2$-Lösung. Ich beobachtete auch den Effekt, wenn die Reaktion nicht in der Flüssigkeit, aber mit der Elektrode C selbst stattfindet. So untersuchte ich genau den Effekt bei der Elektrolyse des $KAuCy_4$ mit einer Goldelektrode C (positiv). In diesem Falle reagiert das abgeschiedene Ion $AuCy_4$ mit dem Gold und gibt den Niederschlag $AuCy$, welcher sich auf der Oberfläche des Goldes ansetzt: also ist jede Polarisation der Platten L und R ausgeschlossen.

6. Der Magnetoeffekt unterscheidet sich, wie es scheint, wesentlich von dem Effekte der freifliessenden Reaktionen. Die Richtung des Effektes ändert sich nicht bei der Verschiebung des Gefässchens in dem Magnetfelde. Der Magnetoeffekt hat verschiedenes Zeichen. Ganz zufällig und vollkommen konditional bezeichnete ich den Strom des Magnetoeffektes, welcher von der Platte R nach L fliesst, bei der Richtung des Magnetfeldes von hinten nach vorn auf den Beobachter als positiven und die entgegengesetzte Richtung als negativen Effekt.

Wenn man annimmt, dass der Effekt aus einigen abgelenkten Strömen besteht, so folgt der — Effekt der Dreifingerregel, der + Effekt aber nicht. Die Ursache der Verschiedenheit der Richtung des Effektes ist von mir bis jetzt nicht aufgeklärt und stellt, wie es mir scheint, das Hauptproblem der Untersuchung dieser Erscheinung dar.

Die Änderung der Richtung des elektrolytischen Stromes bei der Bedingung, dass in dem Felde die Elektrode dasselbe Zeichen behält, ändert die Richtung des Effektes nicht.

Tabelle 2.

Zweimal + oder zweimal — bedeutet sehr starken Magnetoeffekt.

Ion	Aus den Lösungen von	Magneto-effekt	Ab-lenkung	Ion	Aus den Lösungen von	Magneto-effekt	Ab-lenkung
OH	KOH	0		Cl	$BaCl$	+ +	>300
OH	$Ba(OH)_2$	0		Cl	$SnCl_2$	0	
NO_3	KNO_3	0		Cl	$BaCl_2$ + Allylalkoh.	0	
NO_3	HNO_3	0					
SO_3	Na_2SO_3	0		H	HCl	— schwach	10
CH_3CO_2	CH_3CO_2H	0		H	H_2SO_4	—	
S	NaS_2	0		H	HNO_3	—	40
CN	KCN	0		H	CH_3CO_2H	—	20
S_2O_8	$K_2S_2O_8$	0		K	KOH	—	20
ClO_4	$KClO_4$	0		K	K_2SO_4	—	40
SO_4	K_2SO_4	0		K	KNO_2	—	40
SO_4	$ZnSO$	0		K	$KClO_4$	—	40
SO_4	H_2SO_4	0		K	$KClO_3$	— —	160
SO_4	$FeSO_4$	— —	120	K	KCN	0	
ClO_3	$KClO_3$	—	20	Na	$NaCl$	—	60
JO_3	KJO_3	—	20	Na	Na_2S	0	
JO_4	KJO_4	+	20	NH_4	NH_4Cl	— schwach	10
J	KJ	—		Li	$LiCl$	+	40
J	FeJ_2	— —	70	Cs	$CsCl$	—	50
Cl	$FeCl_3$	— schwach	40	Rb	RCl	—	120
Cl	$NaCl$	—		Mg	$MgCl_2$	+	160
Cl	$FeCl_2$	— —	160	Ca	$CaCl_2$	0	
Cl	$ZnCl_2$	— —	>300	Ba	$BaCl_2$	+	100
Cl	$LiCl$	— —	120	Ba	$Ba(OH)_2$	+ schwach	
Cl	$MgCl_2$	— —	>300	Zn	$ZnSO_4$	0 +	
Cl	$CaCl_2$	— —	>300	$Fe^{\cdot\cdot}$	$FeCl_2$	0	
Cl	NH_4Cl	—	140	$Fe^{\cdot\cdot}$	$FeSO_4$	0	
Cl	$MnCl_2$	+	>300	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	$FeCl_3$	+ dann —	60, 140
Cl	$SnCl_4$	+ +	>300	$Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	$SnCl_4$	+	40
Cl	$CsCl$	+ +	>300	$Sn^{\cdot\cdot}$	$SnCl_2$	0	
Cl	$RbCl$	+ +	>300				

Tabelle 2 gibt die Resultate der Untersuchung von verschiedenen elektrolytischen Reaktionen.

Aus dieser Tabelle kann man folgende Schlüsse ziehen:

1. Die komplexen Ionen, wenn sie nur mit Wasser reagieren, geben in der Regel keinen Effekt.

2. Wenn aber diese Ionen die Valenz des entgegengesetzten Ions ändern, z. B. $Fe^{\cdot\cdot}$ in $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, so beobachtet man den Magnetoeffekt.

3. Den stärksten Effekt geben die Halogene, indem Br und J immer den normalen —-Effekt geben, das Chlor aber in einigen Fällen sehr starken +-Effekt gibt.

Tabelle 3.

Elektrolyt + Pol	Effekt
$BaCl_2 + Ba(OH)_2$	0
KCl.	+ +
$KCl + KOH$	0
$KCl + KNO_2$	+ schwach
KBr	+ +
KBr + Allylalkohol	0
$KBr + KOH$	0
$KBr + NH_4OH$	0
$KBr + NH_2(OH)HCl + K_2CO_3$	0
$KBr + NH(CH_3)_2KC + K_2CO_3$	0
KJ	—
$KJ + Na_2S_2O_3$	0
$KJ + KOH$	— — dann + +
$KJ + NH_4(OH)$	+ +
$KJ + NH_2(OH)HCl + K_2CO_3$	0
$KJ + NH_2(CH_3)_2HCl + K_2CO_3$	0
$KJ + N(CH_3)_4OH$	+
$KJ + KCNS + K_2CO_3$ . . .	+ schwach
$KJ + K_2S$	0
$KJ + K(SH)$	+
$KJ + KOH$ + Äthylalkohol .	0
BaJ_2	+
$BaJ_2 + Ba(OH)_2$	+ +
$BaJ_2 + NH_4OH$	+ +
$BaJ + Na_2S_2O_3$	0

Elektrolyt	Elektd. im Feld	Effekt
$HgNO_3$	+	+
$HgNO_3$	—	0
$Hg(NO_3)_2$	+	0
$Hg(NO_3)_2$	—	0
$Fe(NO_3)_3$	+	0
$Fe(NO_3)_3$	—	—
KNO_2	+	+
$Co(NO_3)_2$	+	0
$Co(SO_4)$	+	0
$Fe(NO_3)_2$	+	+
$Fe(NO_3)_2$	—	+
$FeSO_4 . (NH_4)_2SO_4$ . . .	+	0
" " . . .	—	— —
$BaCl_2 + K_4FeCy_6$ . . .	+	+ +
$BaCl_2 + KNO_2$	+	+
$BaCl_2$ Elektrode C ist mit Gelatine bedeckt . .		+ +
id. Gelatine enthält $CuCl$		0
id. Elektrode C ist mit Zink bedeckt		0

4. Es ist interessant, dass, wenn man zur $BaCl_2$-Lösung einige Tropfen von Äthylalkohol zusetzt, welcher sofort mit dem abgeschiedenen Chlor sich vereinigt, so verschwindet der Magnetoeffekt gänzlich. Wie oben gesagt, ändert die Verschiebung des Gefässchens in dem Felde die Richtung und die Grösse des Effektes nicht. Das Einstellen der Platten L und R perpendikular zu den Kraftlinien des Feldes gibt keinen Effekt.

Tabelle 2 zeigt, dass eine nahe Beziehung des Magnetoeffektes mit der Valenzänderung existiert. Diese Beziehung kann man noch näher

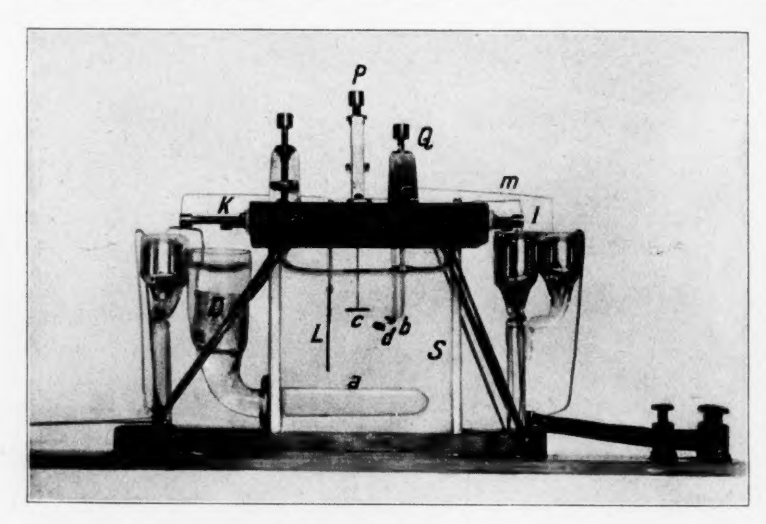


Fig. 5.

in einer Reihe von Versuchen mit komplizierten Elektrolyten verfolgen (Tabelle 3).

Ich habe den Versuch gemacht, die Potentiale der Platten L und R, welche durch den Magnetoeffekt verursacht sind, direkt mit dem Quadrantelektrometer zu messen. Die Bestimmungen, welche ich aber nur als vorläufig betrachten muss, gaben in einigen Fällen die Ladung von 0·125 bis 0·6 Volt, doch sind diese Grössen nicht vollkommen sicher.

Dann stellte ich die Frage, wie tief der Magnetoeffekt von der Elektrode C sich verbreitet. Dazu deckte ich die Platte R mit einem beweglichen Celluloidschirm mit nicht zu breitem, horizontalem Schlitze, stellte diesen anfangs möglichst unten von der Seite der Elektrode C und hob ihn während der Beobachtung des Effektes nach oben. Ich

bemerkte, dass der Magnetoeffekt nur an einigen nicht sehr breiten Gebieten der Platte R auftrat. Es folgt daraus, dass der Effekt in der Lösung räumlich begrenzt ist, und der weitere Teil meiner Untersuchung bestand hauptsächlich darin, diese Grenze in einzelnen Fällen genau zu bestimmen. Ich konstruierte dazu folgende zwei Apparate. Das Gefässchen S (Fig. 5) ist etwas länger genommen ($4 \times 2 \times 5$), die Platte L ist durch ein gleich grosses Stück Platinnetz ersetzt und mittels der Schraube k in verschiedenen Abständen von der Elektrode C verstellbar. Elektrode C konnte man mit der Schraube P heben und niederlassen.

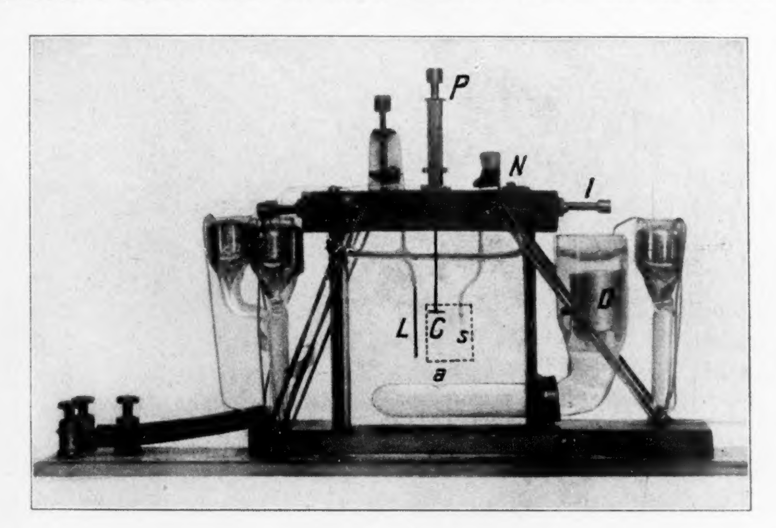


Fig. 6.

Die Platte R ist im Apparat Fig. 5 durch eine kleine horizontale Platinnadel b ersetzt, die ebenso mit der Schraube l in verschiedene Abstände von C gebracht werden kann. Diese Nadel ebenso wie das Netz L ist mit dem Galvanometer (frühere Empfindlichkeit) verbunden. Zwischen der Elektrode C und der Nadel b kann man einen Platinschirm d aufstellen, welcher mit zwei Schrauben Q und m horizontal und vertikal verschoben werden konnte.

In dem Apparate, Fig. 6, ist anstatt der horizontalen die vertikale Nadel s angebracht, die mit zwei Schrauben N und l in zwei Richtungen nur horizontal bewegt werden konnte.

Diese Apparate stehen zwischen den Polen des kleinen Du Boischen Elektromagnets. Mit dem Apparate, Fig. 5, bestimmt man den Vertikalschnitt oder die vertikale Projektion des Magnetoeffektes, mit

dem Apparate, Fig. 6, den Horizontalschnitt oder die horizontale Projektion. Die Versuchsmethode ist die folgende.

Vertikalprojektion. Man stellt im Apparate, Fig. 5, die Nadel *b* in gewissem Abstande von der Elektrode *C* auf, senkt den Schirm *d* möglichst nieder, oder beseitigt ihn vollkommen und hebt die Elektrode *C* genügend hoch nach oben. Man führt die Elektrolyse, schliesst den Elektromagneten und beobachtet keinen Magnetoeffekt. Man senkt nun, ohne den Versuch zu unterbrechen, die Elektrode *C* allmählich nach unten, bis in dem dauernden Gange des Galvanometers der Magnetoeffekt bemerkbar wird. Man nimmt nun das Gefässchen *S* von dem Elektromagnete ab und misst mittels eines nicht zu starken Mikroskops, versehen mit Okularmikrometer, den Abstand zwischen *C* und *b* und die Höhe des *C* über *b*. Mit dieser Methode kann man leicht die untere Grenze des Magnetoeffektes verfolgen. Um die obere Grenze zu bestimmen, senkt man anfangs des Versuches die Elektrode *C* genügend niedrig und hebt sie während des Versuches allmählich nach oben, bis das Galvanometer den Strom des Magnetoeffekts anzeigt.

Um die Frage zu entscheiden, ob die so erhaltenen Punkte der unteren oder oberen Grenze keine Endpunkte, sondern die „Durchgangspunkte einiger Strömungen" darstellen, welche den Magnetoeffekt bilden, setzt man nach der Bestimmung des Effektes für eine gewisse Lage von *C* und *b* zwischen ihnen den Schirm *d* so hoch, dass er den auf *b* fallenden Teil der „Strömung" verdeckt. Man wiederholt nun den Versuch, indem man vorsichtig den Schirm *d* niedersenkt, bis von neuem der Effekt auftritt.

Horizontalprojektion. Man bestimmt in einem vorläufigen Versuche die Höhe von *C*, bei der in der Nadel *s* der Magnetoeffekt beobachtet wird, entfernt nun die Nadel *s* genügend nach vorn oder nach hinten, um bei Wiederholung des Versuches keinen Magnetoeffekt zu bekommen, und bewegt mit der Schraube *N* die Nadel *s*, bis sie die „Strömung" des Effektes durchschneidet.

Um die linke Seite des Effektes zu untersuchen, kehrte ich einfach die Richtung des Magnetfeldes um.

Der erste Fall, welchen ich nach dieser Methode untersuchte, war die Abscheidung des Chlors aus der $10^0/_0$igen $BaCl_2$-Lösung. Das Feld ist auf den Beobachter gerichtet. Die Figuren, welche sich auf die Fälle beziehen, wenn diese Richtung umgekehrt war, sind so gezeichnet, als wäre das Magnetfeld, wie früher, auf den Beobachter gerichtet.

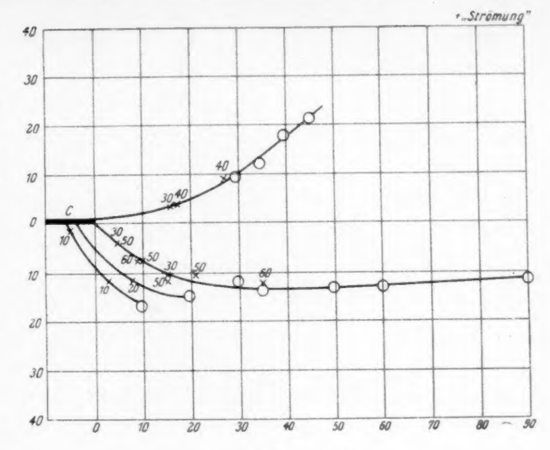


Fig. 7.

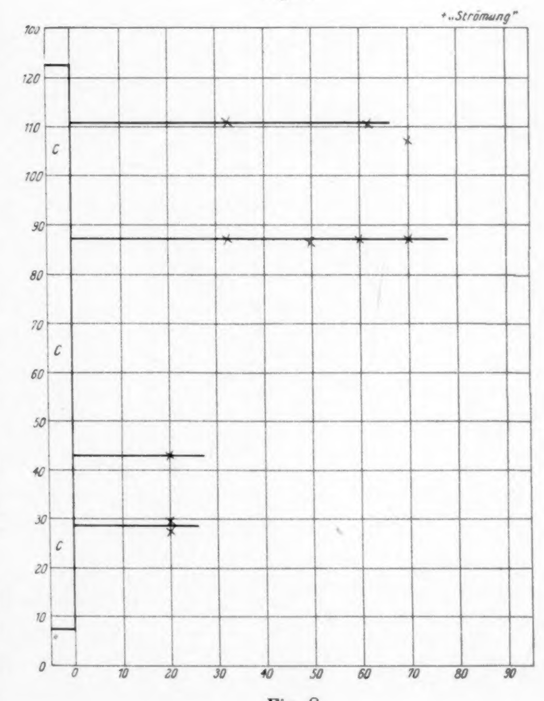


Fig. 8.

Den Effekt, bei dem die Nadel b positiv geladen wird, bezeichne ich als +-Teil, oder positive „Strömung", den entgegengesetzten Teil als negative oder —-„Strömung".

Fig. 7 und 8 geben die vertikale und horizontale Projektion der positiven „Strömung".

Der Massstab ist in Zehntelmillimeter ausgedrückt. Die Kreuzchen in der Fig. 7 bezeichnen die Lagen des Schirmes d, bei denen er die „Strömung" durchlässt.

Das Magnetfeld in diesem und in allen weiteren Fällen ist gleich 2000 G. Ich habe die Bestimmungen auch bei den anderen Feldstärken vorgenommen und fand, dass der Krümmungsradius des vertikalen Schnittes des Effekts der Feldstärke annähernd umgekehrt proportional ist.

Fig. 8 zeigt, dass die positive „Strömung" in diesem Falle aus zwei einzelnen „Strömungen" besteht, welche fast gerade, d. h. ohne jegliche Dispersion von dem Rande der Elektrode C ausgehen. Es ist nicht immer so: man beobachtet das nur bei positiver „Strömung" der Chlorabscheidung. Meistens beobachtet man sehr

starke Dispersion, und für die Bestimmung der äusseren Grenzen der Horizontalprojektion muss man den Schirm mit vor den Spalt setzen.

Was die Ursache des Auftretens der zwei „Strömungen" anbetrifft, so glaube ich, dass sie in der nicht regelmässigen Verteilung des elektrolytischen Stromes auf der Oberfläche der Elektrode C bedingt ist. Wirklich ist in meinem ersten Modelle des Apparates, Fig. 5, die Elektrode C (zwecks richtiger Bewegung) auf zwei Platindrähten angehängt; in dem letzten Modelle dieses Apparates ist das beseitigt: die Elektrode C ist etwas kleiner genommen und auf einem gut mit Glas isolierten Platindrahte befestigt. Ich bekam in diesem Falle nur eine „Strömung".

Fig. 8 zeigt, dass beide „Strömungen" in ihrer horizontalen Entwicklung nicht gleich sind. Die vordere (untere in der Fig.) endet rasch und erstreckt sich nicht weiter als 2 mm, während man die hintere leicht fast bis 1 cm von der Elektrode C verfolgen kann. Fig. 7 zeigt, dass die „Strömung" hauptsächlich von dem Rande der Elektrode C ausgeht, obgleich die kurzen „Strömungen" auch von der unteren Oberfläche der Elektrode C ihren Anfang nehmen; doch ist die Verfolgung dieser letzten ziemlich schwer.

Ich habe einen Versuch gemacht, die Kurve der unteren Grenze der Fig. 7 mathematisch darzustellen. Wenn man diese Kurve auf die Tangente bezieht, welche man an den Rand der Elektrode C legt, so bekommt man folgende Angaben (in Zehntelmillimeter):

x	y	$\frac{y^2}{x}$
5	18	64·8
10	25	62·5
15	30	60·0
20	34	57·8
30	41	56·0
40	49	60·0
50	56	62·7
60	62	64·0
		61·0

Also ist diese Grenze fast genau parabolisch.

Die allgemeine Ansicht der Kurve, Fig. 7, zeigt die grosse Ähnlichkeit des Magnetoeffektes mit der gewöhnlichen magnetischen Ablenkung, z. B. der Kathodenstrahlen. Es schien mir darum interessant zu sein, auch die elektrische Ablenkung der magnetochemischen „Strömungen"

zu versuchen. Da aber die Elektrolyte, in denen man diese Erscheinung beobachtet, gute Leiter sind, und in ihnen kein dauerndes Potential eingestellt werden kann, so habe ich mich, nach dem Rate meines auf tragische Weise verschiedenen Freundes Prof. Colly in Rostov, schneller elektrischer Schwingungen bedient. Ich brauchte dazu Lechers System, in dessen einem Zweig möglichst nahe der Kondensatorplatte das Gefässchen S, Fig. 6, eingesetzt war. In diesem Gefässchen sind auf dem Glas, auf der inneren Seite, zwei Platinbleche eingeklebt (in der Fig. 6 punktiert). Den Entladungsstrom in dem Lechersystem nahm ich von einer mechanisch rotierenden elektrischen Maschine „Voltana nova“ und mass die Entladungsspannung entweder durch den Abstand zwischen den Funkenkugeln oder direkt mit dem Hochspannungsgalvanometer von Hartmann und Braun. Genügend schnelle elektrische Schwingungen wirken auf das Galvanometer nicht und ich konnte die äussere Grenze der Horizontalprojektion der „Strömung“ nach derselben Methode messen. Fig. 9 stellt die Resultate dieser Messungen dar. Die Elektrode C ist etwas kleiner genommen und ich bekam mit ihr nur eine „Strömung“, die Kreuzchen 1 bezeichnen deren normale Grenzen. Sie zeigt wie früher keine Dispersion (die Zeit zwischen den Bestimmungen der Fig. 8 und 9 umfasst annähernd 6 Jahre). Die Kreischen bestimmen die äussere Grenze derselben „Strömung“, wenn sie durch das Feld der schnellen elektrischen Schwingungen erweitert ist. Die Kreuzchen 2 bezeichnen die normale Grenze, verfolgt nach der Bestimmung der Erweiterung. Die Spannung der elektrischen Schwingungen ist 10000 Volt, aber der Charakter der Schwingungen ist wie im Sinne der Schwingungszahlen n, und im Sinne des Dämpfungskoeffizienten δ variiert. Da ich den Entladungsstrom konstanter Richtung benutzte, so konnte ich den letzten in Lechers

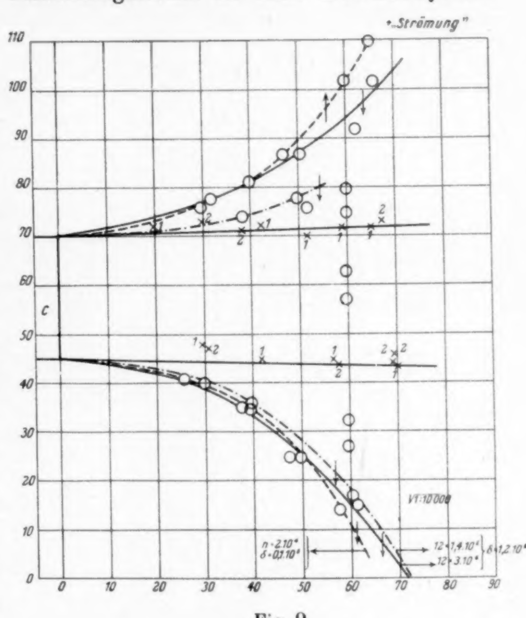


Fig. 9.

System so einschalten, dass in der vorderen punktierten Platte des Apparates, Fig. 6, jede Einzelschwingung von dem Zeichen anfing, das dem Zeichen der „Strömung“ entgegen war. Im Falle der Fig. 9 war dies das negative Zeichen. Die Richtung jeder Einzelschwingung ist in der Fig. 9 mit Pfeilen bezeichnet.

Die Änderung der Entladungsspannung zeigte, dass die elektrische Ablenkung der „Strömung“ der Spannung der Schwingungen annähernd proportional ist.

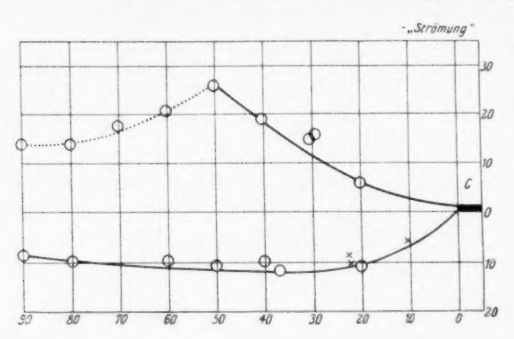


Fig. 10.

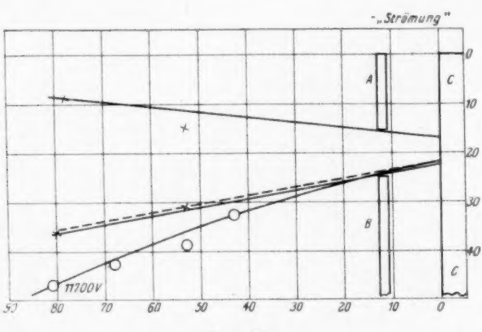


Fig. 11.

Nach analoger Methode untersuchte ich auch die linke Seite, oder die negative „Strömung“ des Magnetoeffekts (Fig. 10 und 11). Diese zeigt sehr grosse Dispersion; darum musste ich bei der Untersuchung ihrer horizontalen Projektion und Bestimmung der elektrischen Ablenkung sie durch einen Riss in den Schirm AB durchleiten. Die elektrische Ablenkung ist hier bedeutend kleiner.

Ich führe hier nicht die von mir erhaltene Kurve für analoge „Strömung“ an, welche bei der Abscheidung des Chlors aus $CeCl$ und $SnCl_4$ auftritt. Ich will nur mitteilen, dass in beiden diesen Fällen die +-„Strömung“ fast keine oder sehr kleine Dispersion zeigt.

Analoge Untersuchungen habe ich mit $CaBr_2$-Lösungen durchgeführt, die allgemein den —-Effekt geben. Zum Schlusse will ich nur die Kurven der „Strömungen“, die bei der Elektrolyse $KAuCy_4$ entstehen, anführen. Dieser Fall unterscheidet sich von anderen Fällen des Magnetoeffekts dadurch, dass während der Elektrolyse mit der C-Elektrode aus reinem Gold (positiv) keine Änderung des Elektrolyts selbst stattfindet. Das abgeschiedene $AuCy_4$-Ion reagiert sofort mit der Goldelektrode unter der Bildung von festem unlöslichem $AuCy$, welches

an der Elektrode haften bleibt; so dass also keine Polarisation der Platten L und R (oder b und s) möglich ist. Dazu muss ich noch bemerken, dass dieser Fall die normale Ablenkung der „Strömungen"

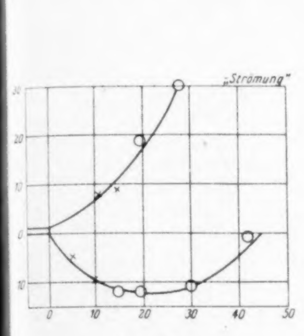


Fig. 12.

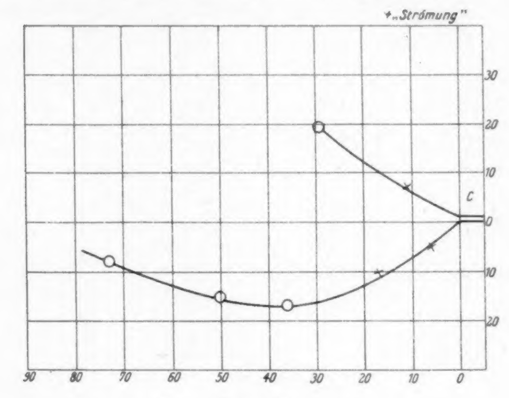


Fig. 14.

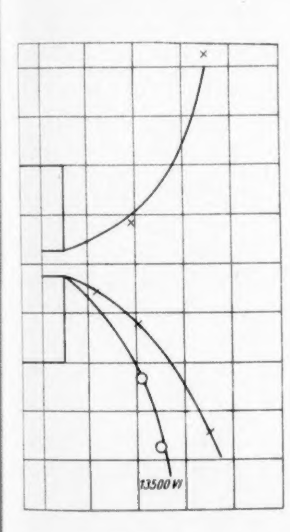


Fig. 13.

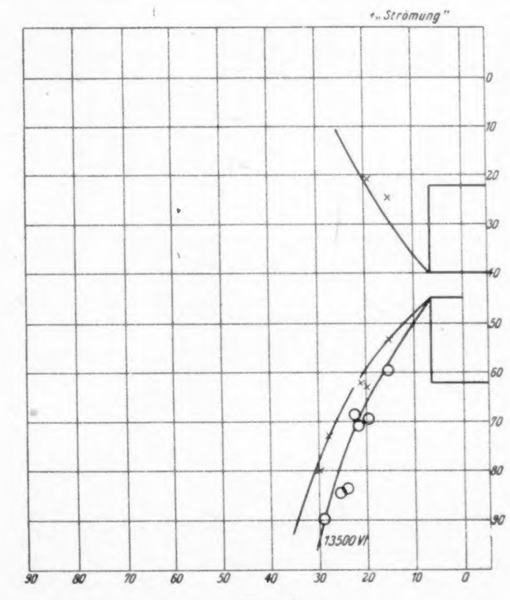


Fig. 15.

gibt, also bei dem Felde, das auf den Beobachter gerichtet ist, fällt auf b negative „Strömung". Die Versuchsmethode ist die gleiche wie früher.

Die Fig. 12, 13, 14 und 15 stellen die Ergebnisse dieser Unter-

suchung dar. Aus allen beigefügten Kurven könnte man leicht die Elemente der „Strömungen" (Geschwindigkeit, spezifische Ladung usw.) ausziehen, aber ich will jetzt von diesen Rechnungen absehen, hauptsächlich darum, weil die Richtung der Ablenkung der am besten untersuchten „Strömungen" des $BaCl_2$ der Dreifingerregel nicht folgt. Darum muss die Natur dieser „Strömungen" unentschieden bleiben bis diese Frage gelöst ist.

Zum Schluss dieses Artikels kann ich auf die letzten nur russisch veröffentlichten Versuchen von Prof. Pisarzewski hinweisen, der mit

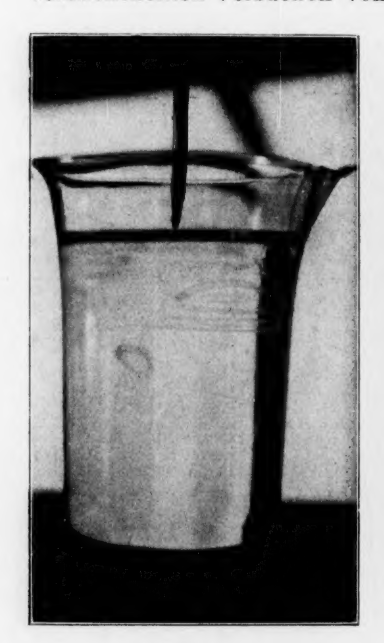


Fig. 16.

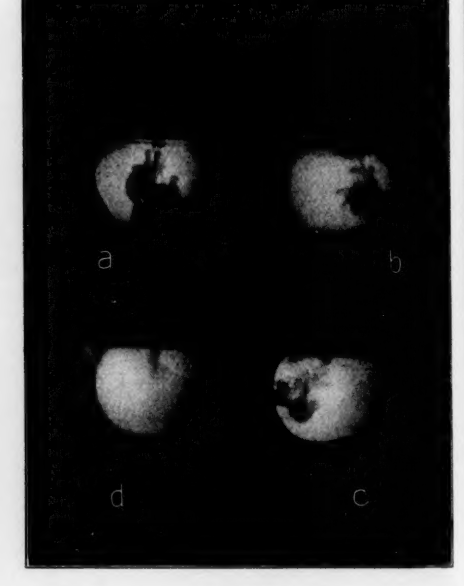


Fig. 17.

der Elektrolyse ohne Elektroden (Schlagelektrolyse) sich beschäftigt. Er beobachtete, dass in diesen Fällen von beiden Funkenstellen in die Flüssigkeit die Strömungen oder Flüssigkeitsstrahlen eindringen, welche man leicht durch gewöhnliche Indikatoren (Phenolphthalein, Stärke) entwickeln kann. Diese Strömungen sind durch das Magnetfeld ablenkbar. Ich wiederholte die Versuche von Prof. Pisarzewski und fand, dass diese Strömungen aus einer Reihe von eng anhaftenden Wirbelringen bestehen, die man einzeln durch kurze Stromeinschaltung leicht bekommen kann. Die Fig. 16 zeigt einen von diesen Ringen. Diese Erscheinung steht, wie es scheint, meinem Magnetoeffekt sehr

nahe. Ich beobachtete auch, dass dieselben Wirbelringe auch in Fällen der Elektrolyse mit dem gewöhnlichen 100-Volt-Strom und mit Elektroden, die in die Flüssigkeit eingesenkt sind (es genügen dünne Platindrähte, nicht stärker als 0·1 mm), sich bilden. Sie sind ebenso in dem Magnetfelde ablenkbar. In Fig. 17 stellt *a* die unabgelenkte Strömung des *J* bei der Elektrolyse das *KJ*, *b* und *c* die Ablenkungen in dem Magnetfelde entgegengesetzter Richtung, *d* einen einzelnen Schlag dar. Es erhebt sich darum die Frage: ob diese Wirbelringe auch in Fällen der gewöhnlichen Elektrolyse mit schwachen Strömen sich bilden können? Warum sind sie aber bei ihrer Bewegung im Magnetfelde ablenkbar?

Charkov (Russland), Technologisches Institut 1912—1924.

Der Reaktionsmechanismus der Permanganatreduktion und seine physikalisch-chemischen Grundlagen. IX.

Die Permanganatreduktion beim Übergang von neutraler zu alkalischer Lösung.

Von

Josef Holluta.

(Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 10. 24.)

In den bisher erschienen Arbeiten habe ich mich bemüht, den Reaktionsmechanismus der Permanganatreduktion [1]) und teilweise auch den der hierbei auftretenden Zwischenprodukte [2]) zu untersuchen und nach Möglichkeit aufzuklären. Es wurden zu diesem Zwecke vorwiegend Geschwindigkeitsmessungen vorgenommen und nicht nur die Kinetik der Permanganatreduktion durch Formiat in schwach saurer, neutraler und alkalischer Lösung, sondern auch besonders eingehend die Manganatreduktion durch Formiat uud Formaldehyd experimentell und theoretisch behandelt.

Die während dieser Untersuchungen beobachteten Erscheinungen führten zur Annahme, dass nicht das Permanganat bzw. das Manganat selbst in der jeweils messbar langsam verlaufenden Teilreaktion des Gesamtvorganges mit dem Reduktionsmittel in Wechselwirkung tritt, sondern vielmehr vom Oxydationsmittel abgespaltener atomarer Sauerstoff mit dem Akzeptor reagiert. Diese Annahme vermochte, gestützt durch zahlreiche Experimentalergebnisse, einige abnormale Beobach-

[1]) J. Holluta, I. Zeitschr. f. physik. Chemie **101**, 34 (1922); IV. **102**, 276 (1922); J. Holluta und N. Weiser, II. Zeitschr. f. physik. Chemie **101**, 489 (1922).

[2]) J. Holluta, III. Zeitschr. f. physik. Chemie **102**, 32 (1922); V. **106**, 276 (1923); VI. **106**, 324 (1923); VII. **107**, 249 (1923); VIII. **107**, 333 (1923).

tungen besonders beim Reduktionsprozess in alkalischer Lösung zu erklären. In schwach saurer und neutraler Lösung wurde ferner die intermediäre Bildung von Manganimanganat zur Erklärung der beobachteten niedrigen Reaktionsordnung angenommen und konnte die Existenz dieser Verbindung und ihre tatsächliche Entstehung als Zwischenprodukt der Manganatreduktion in sehr stark alkalischen Lösungen auch nachgewiesen werden.

Das Hauptgewicht in allen bis nun durchgeführten Arbeiten wurde auf die möglichst exakte Formulierung des oft sehr komplizierten Verlaufes der untersuchten Oxydations-Reduktionsprozesse durch ein möglichst allgemein gültiges Reaktionsschema gelegt, das allen im Laufe der Versuche gemachten Beobachtungen gerecht wird. Dies gelang unter anderem auch für die Permanganatreduktion in schwach saurer, neutraler und stärker alkalischer Lösung.

Die vorliegende Arbeit hat es sich zum Ziele gesetzt, eine in diesen Untersuchungen noch vorhandene Lücke auszufüllen und die Permanganatreduktion durch Natriumformiat in schwach alkalischer Lösung zu behandeln. Da ein grundlegender Unterschied im Reaktionsverlauf in neutraler und stärker alkalischer Lösung besteht, ist die Aufklärung dieser noch offenen Frage für die genaue Kenntnis der Permanganatreduktion von Bedeutung. Mit Ausnahme vereinzelter Versuche, die Skrabal und Preiss[1]) durchgeführt haben, liegen über diesen Gegenstand noch keine Untersuchungen vor.

Trotzdem die Endprodukte der Permanganatreduktion, von einigen geringfügigen Unterschieden abgesehen, sowohl in neutraler als auch in alkalischer Lösung die gleichen sind, zeigt sich die Verschiedenheit des Reaktionsverlaufes in beiden Fällen deutlich an der Verschiedenheit der gebildeten Zwischenprodukte. Dies kommt auch zum Ausdruck in der Gegenüberstellung der für beide Fälle geltenden Reaktionsschemen.

Unter Anwendung der in den Abhandlungen IV bis VIII dieser Reihe abgeleiteten Grundsätze stellt sich der Verlauf der Reaktion Permanganat-Formiat in neutraler Lösung durch folgendes Gleichungssystem[2]) dar:

[1]) Monatsh. f. Chemie **27**, 503 (1906).

[2]) Das folgende Schema unterscheidet sich in zwei Punkten von dem in Abhandlung II dieser Reihe aufgestellten: 1. dadurch, dass hier die in späteren Arbeiten entwickelte Sauerstoffabspaltungstheorie angewendet wurde und 2. darin, dass statt des Anions MnO_4''' hier H_2MnO_4' eingeführt wurde. Letzteres geschah vorwiegend deshalb, weil beim Fehlen von Hydroxylionen wohl nur das erste Wasserstoffion der als „obermanganige Säure“ zu bezeichnenden Verbindung H_3MnO_4 zur Abspaltung gelangen kann.

$$2\,(MnO_4' + H_2O = H_2MnO_4' + O) \qquad \text{Gleichgewicht} \quad (1)$$

$$2\,(O + HCO_2' = HCO_3') \qquad \text{wird gemessen} \quad (2)$$

$$2\,H_2MnO_4' + 3\,H_2O = 2\,Mn(OH)_4 + 2\,OH' + O \qquad \text{Gleichgewicht} \quad (3)$$

$$O + HCO_2' = HCO_3'' \qquad \text{wird gemessen} \quad (2a)$$

$$2\,(HCO_3' + OH' = CO_3'' + H_2O) \qquad \text{moment. Neutralisat.-Vorg.} \quad (4)$$

Die in dieses Schema aufgenommenen Teilreaktionen (2) und (2a) sind nicht identisch, obwohl sie durch dieselbe Gleichung beschrieben werden können. Ihre jeweilige Geschwindigkeit wird vielmehr von der Sauerstoffkonzentration bestimmt, die ihrerseits wieder von der Lage der Gleichgewichte (1) bzw. (3) und von den Konzentrationen der daran teilnehmenden Stoffe abhängig ist. Bei bekannter Gleichgewichtskonstanten lässt sich der jeweilige Sauerstoffdruck nach den Gleichungen:

$$\sqrt[4]{p_{O_2}} = K_1 \sqrt{\frac{[MnO_4']}{[H_2MnO_4']}} \qquad (5)$$

$$\sqrt[4]{p_{O_2}} = K_2 \frac{[H_2MnO_4']}{[OH']} \qquad (6)$$

berechnen. Die Gleichgewichtskonstanten sind in beiden Fällen auf eine freigesetzte Oxydationseinheit bezogen. Die Gleichungen (5) und (6) zeigen die Verschiedenheit der Bedingungen, von denen die Geschwindigkeit der Teilreaktionen (2) und (2a) abhängig ist.

Ganz anders gestaltet sich das Reaktionsschema desselben Vorganges in stark alkalischer Lösung. Es wurde bereits in Abhandlung IV entwickelt und lässt sich durch folgende Gleichungen zum Ausdruck bringen:

$$2\,MnO_4' + 2\,OH' = 2\,MnO_4'' + H_2O + O \qquad \text{Gleichgewicht} \quad (7)$$

$$O + HCO_2' = HCO_3' \qquad \text{wird gemessen} \quad (2b)$$

$$2\,(MnO_4'' + 3\,H_2O = Mn(OH)_4 + 2\,OH' + O) \qquad \text{Gleichgewicht} \quad (8)$$

$$2\,(O + HCO_2' = HCO_3') \qquad \text{wird gemessen} \quad (2c)$$

$$3\,(HCO_2' + OH' = CO_3'' + H_2O) \qquad \text{moment. Neutralisat.-Vorg.} \quad (4)$$

Analog wie oben ergeben sich sodann für die beiden in diesem Schema vorkommenden Sauerstoffdrücke die Beziehungen:

$$\sqrt[4]{p_{O_2}} = K_3 \frac{[MnO_4'] \cdot [OH']}{[MnO_4'']} \quad \text{für (2b)} \qquad (9)$$

und

$$\sqrt[4]{p_{O_2}} = K_4 \frac{\sqrt{[MNO_4'']}}{[OH']} \quad \text{für (2c).} \qquad (10)$$

Dieser durch die beiden Gleichungsgruppen charakterisierte Unterschied zeigt sich noch deutlicher in den Geschwindigkeitsverhältnissen der Permanganatreduktion durch Formiat in neutraler und alkalischer Lösung. Während wir im ersten Falle eine nahezu störungsfreie Reaktion zweiter Ordnung vor uns haben, lässt sich in alkalischer Lösung ein scharf ausgeprägter Zweiphasenverlauf feststellen. Die zwei Phasen der Reaktion verlaufen, auch zeitlich voneinander getrennt, hintereinander. In der ersten Phase wird Manganat gebildet, das in der zweiten zu hydratischem, alkalihaltigen Mangansuperoxyd reduziert wird.

Versuche.

Dieses intermediäre Auftreten von Manganat, das an die gleichzeitige Anwesenheit von Hydroxylionen gebunden erscheint, macht sich sichtbar in einem Farbenwechsel des Reaktionsgemisches von violett über blau in grün bemerkbar und konnte bei den in der IV. Mitteilung dieser Reihe angestellten Versuchen beobachtet werden. Die niedrigste Alkalität war bei diesen Versuchen 0·05 Mole *NaOH* im Liter. Von dieser Hydroxylionenkonzentration an ergab auch die Berechnung der Geschwindigkeitskoeffizienten zweiter Ordnung unter Zugrundelegung der stöchiometrischen Verhältnisse der Gleichung (7) eine durchaus befriedigende Konstanz derselben.

In dem Konzentrationsintervall von $C_{NaOH} = 0{\cdot}00$ bis $C_{NaOH} = 0{\cdot}05$ muss sich daher der Wechsel des Reaktionsschemas vollziehen. Um einen Einblick darüber zu erhalten, bei welcher Alkalität und auf welche Weise sich dies abspielt, braucht man daher nur unter sonst vollständig gleichgehaltenen Bedingungen eine geschlossene Reihe von Versuchen durchzuführen, bei denen die Hydroxylionenkonzentration von Versuch zu Versuch in möglichst geringen Intervallen innerhalb der oben angegebenen Grenzen geändert wird. Besonders wichtig bei diesen Versuchen ist eine möglichst scharfe Beobachtung des Farbenwechsels während der Reaktion und eine exakte Feststellung des Umsatzes durch analytische Verfolgung derselben. Sehr wünschenswert wäre besonders bei sehr geringen Alkalitäten die Bestimmung der Konzentrationsänderungen der Hydroxylionen und des Permanganates selbst. Ersteres könnte durch Leitfähigkeitsmessungen, letzteres durch spektrometrische Messungen, die beide gleichzeitig erfolgen müssten, erzielt werden. Doch gestattet auch die mathematische Auswertung der auf dem erstangegebenen einfachen Wege erhaltenen Ergebnisse wichtige und in erster Annäherung ausreichende Schlüsse auf den Mechanismus der Reaktion.

Tabelle 1[1]. 0·0009911 Mole $KMnO_4$, 0·001527 Mole HCO_2Na im Liter, a = 29·34 [2]) ccm $^1/_{100}$ norm. $Na_2S_2O_3$.

Vers. Nr.:	1		2		3		4		5	
c_{NaOH}:	0·000000		0·000805		0·001809		0·004827		0·009654	
ϑ	x	A. F.	x	A. F.	x	A. F.	x	A. F.	x	A. F.
1	1·97	v-r	1·95	v-r	—	—	2·12	bl-v	2·01	v-bl
1·25	—	—	—	—	2·18	v-bl	—	—	—	—
2	3·59	v-r	3·58	r-v	3·25	v-r	3·55	bl-v	3·43	bl-v
3	4·91	r-v	4·90	w-r	4·56	v-r	4·75	bl-v	4·54	bl-v
4	6·20	w-r	6·20	w-r	5·65	r-v	5·81	bl	5·43	bl
5	7·44	w-r	7·35	w-r	6·71	w-r	6·66	bl	6·17	bl
6	8·52	g-r	8·39	w-r	7·68	w-r	7·48	bl	6·87	bl
7	9·48	g-r	9·31	w-r	8·45	w-r	8·18	bl-r	—	—
8	10·36	br-r	10·24	g-r	9·29	w-r	8·88	bl-r	7·87	bl
9	—	—	10·98	br-r	10·05	br-r	—	—	—	—
10	11·96	br-r	11·27	br-r	10·82	br-r	10·10	r-bl	8·78	bl
12	13·26	br-r	13·02	br-r	12·05	br-r	11·20	w-r	9·62	bl-gr
15	15·00	br-g	14·85	br-r	13·72	br-r	12·63	w-r	10·75	br-gr
19	—	—	—	—	—	—	—	—	11·96	br-gr
20	17·17	br-g	16·90	br-r	15·99	br-r	14·57	br-r	—	—
25	18·72	br-g	18·29	br-r	—	—	—	—	13·68	br-gr
30	—	—	19·84	br-g	—	—	17·45	br-g	14·79	br-gr
30·25	20·10	br-g	—	—	—	—	—	—	—	—
35	—	—	—	—	—	—	—	—	15·87	g-br
40	21·92	g-br	21·71	g-br	21·00	g-br	19·40	g-br	16·75	g-br
50	23·09	g-br	22·83	br-k-L	—	—	20·96	br-k-L	18·34	g-br
60	24·00	g-br	—	—	23·22	br-k-L	—	—	19·54	br-k-L
70	—	—	—	—	—	—	22·88	br-k-L	—	—
75	—	—	24·90	br-k-L	—	—	—	—	—	—
80	25·22	br-k-L	—	—	—	—	—	—	—	—
90	—	—	—	—	25·65	br-k-L	24·33	br-k-L	21·95	br-k-L
100	26·10	br-k-L	26·12	br-k-L	—	—	—	—	—	—
110	—	—	—	—	—	—	25·26	br-k-L	—	—
119	—	—	—	—	—	—	—	—	23·55	br-k-L
140	—	—	—	—	26·85	br-k-L	26·27	br-k-L	—	—

[1]) Zeichenerklärung zu Tabelle 1 und 2: A. F. = Aussehen und Farbe des Reaktionsgemisches, bl = blau, br = braun, g = gelb, gr = grün, r = rot, v = violett, w-r = weinrot, k = kolloid, L = Lösung, N = Niederschlag, tr = trüb.

Tabelle 2[1]. 0·0009911 Mole $KMnO_4$, 0·001527 Mole HCO_2Na im Liter, a = 28·36 ccm $^1/_{100}$ norm. $Na_2S_2O_3$.

Vers. Nr.:	6	7	8	9	10

[1]) Zeichenerklärung zu Tabelle 1 und 2: A. F. = Aussehen und Farbe des Reaktionsgemisches, bl = blau, br = braun, g = gelb, gr = grün, r = rot, v = violett, w-r = weinrot, k = kolloid, L = Lösung, N = Niederschlag, tr = trüb.

Tabelle 2[1]). 0·0009911 Mole $KMnO_4$, 0·001527 Mole HCO_2Na im Liter, a = 28·36 ccm $^1/_{100}$ norm. $Na_2S_2O_3$.

Vers. Nr.:	6		7		8		9		10	
C_{NaOH}:	0·014481		0·01913		0·02414		0·028962		0·048267	
ϑ	x	A. F.	x	A. F.	x	A. F.	x	A. F.	x	A. F.
1	2·08	v	2·13	v	2·12	v	2·37	v	2·63	v
1·5	—	—	—	—	—	—	—	—	3·27	v-bl
2	3·52	v	3·76	v-bl	3·81	v-bl	3·89	v-bl	4·37	bl-v
2·5	—	—	—	—	—	—	—	—	4·90	bl
3	4·58	v-bl	4·83	v-bl	4·92	v-bl	5·17	v-bl	5·45	bl
3·5	—	—	—	—	—	—	—	—	5·97	bl
4	5·47	v-bl	5.70	v-bl	5·82	v-bl	5·99	bl-v	6·33	bl
4·5	—	—	—	—	—	—	—	—	6·68	bl-gr
5	6·15	v-bl	6·48	bl-v	6·59	bl-v	—	—	7·11	bl-gr
6	6·81	bl-v	6·97	bl-v	7·17	bl-v	7·27	bl	7·59	gr-bl
7	—	—	—	—	7·58	bl	7·71	bl-gr	—	—
8	7·78	bl	7·98	bl-gr	8·02	bl-gr	8·15	gr-bl	8·38	gr
10	8·55	bl-gr	8·65	gr-bl	8·66	gr-bl	8·73	gr	—	—
12	9·29	gr-bl	9·21	gr	9·16	gr	9·21	gr	9·28	gr-g
15	10·17	gr	10·02	gr	9·90	gr	9·89	gr	—	—
18	11·03	gr-tr	—	—	10·49	gr	10·42	gr-g	—	—
18·25	—	—	10·84	gr-br	—	—	—	—	—	—
21	11·77	g-gr-tr	11·46	gr-br	11·09	gr-tr	10·84	gr-g	—	—
20	—	—	—	—	—	—	—	—	10·45	gr-g-tr
25	12·69	g-gr-tr	12·40	br-gr	11·77	gr-g-tr	11·56	gr-g	—	—
30	13·77	g-gr-tr	13·16	br-gr	12·57	gr-g-tr	12·31	gr-br	—	—
35	—	—	—	—	—	—	—	—	12·06	gr-g-tr
40	15·47	g-gr-tr	14·69	br-gr	13·97	gr-br-tr	13·67	gr-br	—	—
50	16·84	g-gr-tr	16·03	g-gr	15·35	br-gr-tr	14·72	gr-br	13·46	gr-g-t
70	—	—	—	—	—	—	—	—	15·43	g-gr-tr
75	19·54	k-L-N	18·58	g-gr-tr	17·73	br-gr-tr	—	—	—	—
90	—	—	—	—	—	—	18·22	tr-k-L-N	—	—
100	21·29	k-L-N	20·21	tr-k-L-N	—	—	—	—	17·05	tr-L-N
125	22·59	k-L-N	21·82	N	—	—	—	—	—	—
140	—	—	—	—	22·26	k-L-N	20·89	tr-L-N	19·10	tr-L-N
200	—	—	—	—	—	—	—	—	20·36	tr-L-N

[1]) Zeichenerklärung zu Tabelle 2 siehe vorhergehende Seite.

Die Resultate dieser Versuche sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. Die Anfangskonzentrationen der Reaktionsteilnehmer, die der bei Beginn des Versuches vorhandenen Permanganatkonzentration entsprechende Anzahl Kubikzentimeter $^1/_{100}$ norm. Natriumthiosulfatlösung, welche zur Bestimmung des Umsatzes diente, sind am Kopfe jeder Tabelle angeführt. Aus diesen und dem in der Tabelle selbst verzeichneten x-Werte lässt sich leicht der Wert $(a - x)$, dessen Kenntnis zur Konstantenberechnung erforderlich ist, bestimmen. Aus Raumersparungsrücksichten wurden die einzelnen $(a - x)$-Werte in die Tabellen nicht aufgenommen. Die Reaktionstemperatur war bei allen Versuchen 27° C. und auf $\pm$ 0·1° C. innerhalb jeden Versuches konstant.

Die Versuche selbst wurden auf die bereits früher beschriebene Weise durchgeführt. Die Menge der jeweils noch vorhandenen höheren Oxydationsstufen des Mangans wurde jodometrisch in saurer Lösung bestimmt und die Reaktion durch Einfliessenlassen eines aliquoten Teiles des Reaktionsgemisches in saure Kaliumjodidlösung in jedem gewünschten Zeitmomente zum Stillstand gebracht. Die Reaktion wurde, da es auf exakte Messungen in unserem Falle besonders ankam, nur bis zum Absetzen des als Endprodukt gebildeten hydratischen Mangandioxydes verfolgt. Trotzdem wurden in den Versuchen etwa 90, in den weiteren Versuchen 70 bis 85 Umsatzprozente erreicht.

Durch grössere Mengen Permanganat wird das Reaktionsgemisch violett gefärbt, geringe Mengen desselben verursachen Rotfärbung, Manganat färbt grün, hydratisches Mangandioxyd in kolloider Lösung gelb bis braun. Je nachdem, welche dieser Oxydationsstufen vorwaltet, ergeben sich verschiedene Mischfarben, die in den beiden ersten Tabellen angeführt sind. An erster Stelle steht immer die dominierende Farbe.

Aus Tabelle 1 und 2 lässt sich zunächst folgendes entnehmen: Der Reduktionsvorgang verläuft bereits bei der sehr geringen Alkalität von 0·002 Molen Hydroxyds im Liter teilweise über Manganat, das sich jedoch unter diesen Bedingungen in nur sehr geringer Menge bildet. Je weiter die Alkalität der Lösung steigt, um so mehr Permanganat wird auf dem Wege über das Manganat reduziert. Es ist somit der Umfang der Manganatbildung von der Alkalität der Lösung in erster Linie abhängig. Die Änderung des Reduktionsmechanismus erfolgt nicht sprunghaft, sondern allmählich, so dass in einem bestimmten Konzentrationsintervall des Alkalis das Permanganat sowohl nach Gleichung (1), als auch nach Gleichung (7) zersetzt wird.

Berechnung und Auswertung der Versuchsergebnisse.

Die graphische Darstellung des Reaktionsverlaufes lässt sofort eine Reihe weiterer Schlüsse auf den Reaktionsmechanismus zu. Dieselbe ist in Fig. 1 wiedergegeben. Als Abszissen in dem angewendeten rechtwinkligen Koordinatensystem sind die Zeiten in Minuten, als Ordinaten die jeweils umgesetzte Menge an höheren Oxydationsstufen des Mangans ausschliesslich des gebildeten Mangansuperoxydes aufgetragen.

Man bemerkt zunächst, dass die Versuche 1 und 2 das normale Bild einer störungsfrei verlaufenden Reaktion zweiter Ordnung zeigen.

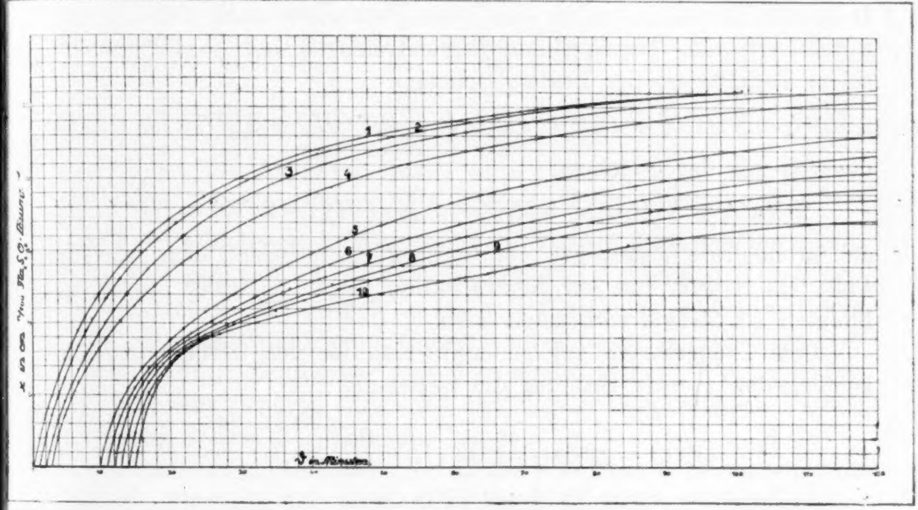


Fig. 1[1].

Die Versuche 3 und 4 weichen insofern hiervon ab, als sie im ersten Drittel rascher, im weiteren Verlaufe langsamer als die beiden ersten Versuche vor sich gehen.

Ganz ausserordentlich deutlich und viel schärfer ausgeprägt findet sich diese Erscheinung in den Versuchen 5 bis 10 wieder. Bei näherer Betrachtung ergibt sich, dass der beschleunigte Reaktionsverlauf kurz vor dem Erreichen des Manganatoxydationswertes im Reaktionsgemisch endet und die Reaktion von da an gehemmt vor sich geht. Diese Punkte sind in Fig. 1 festgehalten und zwar beträgt der zugehörige

[1]) Der Deutlichkeit halber sind in der Fig. 1 die Kurven nicht von einem Nullpunkte aus aufgetragen, sondern ist derselbe von Versuch zu Versuch um 1 Minute verschoben.

x-Wert in den Versuchen 1 bis 4 9·78, in den Versuchen 5 bis 10 9·45 ccm $^1/_{100}$ norm. $Na_2S_2O_3$.

Bemerkenswert ist ferner noch, dass sowohl die Reaktionsbeschleunigung im ersten Umsatzdrittel als auch die Verzögerung in den beiden letzten mit steigender Alkalität wachsen. Dies bedeutet schon bei einer Alkalität von etwa 0·01 eine starke Annäherung an den in stark alkalischer Lösung beobachteten Reaktionsverlauf.

Dies muss sich alles auch in dem Gang der Geschwindigkeitskoeffizienten zweiter Ordnung innerhalb eines jeden Versuches zeigen. Da die stöchiometrischen Grundlagen der Permanganatreduktion mit steigender Alkalität nicht geändert werden, kann die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten bei allen Versuchen nach der gleichen Formel erfolgen. Der Rechnung zugrundezulegen sind die stöchiometrischen Verhältnisse der Bruttogleichung

$$2\,MnO_4' + 3\,HCO_2' + OH' + 2\,H_2O = 2\,Mn(OH)_4 + 3\,CO_3'', \qquad (11)$$

die sich von der Gleichung

$$2\,MnO_4' + 3\,HCO_2' + 3\,H_2O = 2\,Mn(OH)_4 + 2\,CO_3'' + HCO_3', \qquad (12)$$

die für neutrale Lösung gilt, nur insofern unterscheidet, dass im ersten Falle ein Hydroxylion zur Neutralisation des in neutraler Lösung gebildeten HCO_3'-Ions verbraucht wird.

Dem Ebengesagten zufolge ergibt sich für den Geschwindigkeitskoeffizienten zweiter Ordnung die Beziehung:

$$k_2 = \frac{1}{(30{\cdot}13 - 29{\cdot}34)\cdot 0{\cdot}4343\cdot f\cdot \vartheta}\cdot \log \frac{29{\cdot}34}{30{\cdot}13}\cdot \frac{(a-x)}{(b-x)}.$$

Es bedeuten darin 30·13 und 29·34 die in ccm $^1/_{100}$ norm. $Na_2S_2O_3$ ausgedrückten Anfangskonzentrationen der beiden Reaktionsteilnehmer, bei deren Berechnung der Oxydationswert des Reaktionsendproduktes in der Abstoppungsreaktion schon berücksichtigt ist. f ist der Umrechnungsfaktor von ccm auf Reaktionsäquivalente, der hinter dem Logarithmus herausfällt und nur im Bruche vor dem Logarithmus erscheint. Er berechnet sich, wenn man berücksichtigt, dass 2 Mole Permanganat 3 Atomen reagierenden Sauerstoffen äquivalent zu setzen sind und 1 Sauerstoffatom zur Oxydation eines Formiations verbraucht wird, zu $\frac{0{\cdot}001478}{29{\cdot}34}$. Setzt man diesen Wert ein und nimmt die nötigen Vereinfachungen vor, so resultiert die Gleichung

$$k_2 = \frac{57520}{\vartheta}\cdot [\log 0{\cdot}9739 + \log (a-x) - \log (b-x)]. \qquad (13)$$

Tabelle 3[1].

k_2-Werte in Versuch Nr.:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
46·0	46·6	41·9	50·6	50·3	52·0	53·1	53·1	59·5	67·1
46·0	45·4	40·8	44·8	45·1	46·5	50·0	51·7	51·7	66·0
46·0	43·7	40·1	42·0	41·6	42·0	44·9	45·6	48·7	60·1
43·1	43·7	38·8	36·8	38·7	39·0	44·1	41·0	43·9	54·3
44·8	43·7	38·7	38·5	35·2	35·6	38·7	39·3	37·6	52·0
45·0	43·7	38·5	37·4	34·7	34·4	35·6	37.0	34·8	50·0
44·4	43·1	37·6	36·2	31·2	30·8	32·0	34.1	32·9	47·0
43·1*	43·7*	37·7	35·1	29·2	28·1	28·6	32·4	29·0	45·6
44·8	43·1	37·6*	34·1*	27·8*	26·5	26·2	28·7	26·1	43·0
44·3	43·1	37·9	33·4	24·8	24·4*	23·7*	26·0	23·2*	39·7
44·8	43·1	37·6	32·8	24·9	23·4	22·4	23·3*	21·0	34·2
45·5	44·2	37·9	31·9	24·2	22·0	21·0	21·2	19·2	26·4
45·5	43·7	35·7	31·4	23·4	21·0	19·4	19·9	17·9	19·0*
45·8	42·5	39·9	31·2	23·4	20·3	18·7	18·5	16·6	13·8
46·6	44·4	46·3	31·7	23·2	19·4	17·4	17·2	15·1	11·7
46·2	44·9	41·8	31·7	23·4	22·4	16·8	15·7	13·9	10·3
46·4	43·9	44·5	33·2	23·5	18·7	16·2	15·2	12·7	9·7
46·5	46·9	—	34·1	23·9	19·0	16·0	14·3	12·6	9·4
47·9	48·2	—	36·1	26·7	19·6	16·8	16·3	—	8·1

Die so erhaltenen k_2-Werte sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Um Wiederholungen zu vermeiden, sind die ϑ-Werte und x-Werte nicht angegeben. Da jedoch in jeder Vertikalkolumne die in jedem Versuch unmittelbar aufeinanderfolgenden Geschwindigkeitskoeffizienten mit wachsenden Zeitwerten angeführt sind, so kann die zu jedem Konstantenwert gehörige Zeit und der dieser entsprechende Umsatz aus Tabelle 1 bzw. 2 entnommen werden.

Die Geschwindigkeitskoeffizienten des Versuches 1 zeigen sehr gute Konstanz. Diese findet sich noch im Versuche 2, dessen Geschwindigkeit, wie ein Vergleich der Mittelwerte (45·4 für Versuch 1; 44·1 für Versuch 2) zeigt, um etwa 3% gegenüber dem in neutraler Lösung durchgeführten Versuch 1 abgenommen hat. Eine weitere Geschwindigkeitsabnahme zeigt auch noch Versuch 3. Die Konstanz der k_2-Werte ist jedoch hier nicht mehr so gut ausgeprägt. Aus diesen Resultaten folgt, dass Hydroxylionen in sehr geringer Konzentration die Geschwindigkeit der Permanganatreduktion herabsetzen.

Erst vom Versuche 4 an zeigt sich jene Erscheinung auch in den Werten der Geschwindigkeitskoeffizienten, die in der graphischen Darstellung ebenfalls zu beobachten ist, nämlich eine Steigerung der ersteren im ersten Umsatzdrittel und eine sinkende Tendenz nach Überschreiten

[1]) In jeder Vertikalrubrik ist jener Konstantenwert, bei dem das erste Umsatzdrittel überschritten ist, mit * bezeichnet.

des Oxydationswertes des Manganats. Der erste k_2-Wert steigt von Versuch 4 bis zum Versuch 10 von etwa 50 bis auf 67, der letzte sinkt von 36·1 auf 8·1. Bemerkenswert ist ferner noch, dass die letzten Konstantenwerte dieser Versuche eine bedeutend geringere sinkende Tendenz zeigen als die ersten, ja mitunter nahezu konstant bleiben.

Alle diese Erscheinungen können entweder auf eine erhöhte Reaktionsordnung, auf katalytische Einflüsse oder auf eine Änderung des stöchiometrischen Gesetzes der Reaktion zurückzuführen sein, welch letzterer Umstand auch die Möglichkeit eines Mehrphasenverlaufs in sich schliesst. Da alle Störungen des normalen Verlaufes mit dem Auftreten des Manganats als Zwischenprodukt gleichlaufen, also wesentlich durch dessen Bildung während der Reaktion mitbeeinflusst erscheinen, da ferner in stark alkalischer Lösung ein ausgeprägter Zweiphasenverlauf der Permanganatreduktion festgestellt werden konnte (siehe hierzu Abhandlung IV und S. 467 dieser Arbeit), ist es das Nächstliegende, auch hier ein Gleiches anzunehmen.

Da Hydroxylionen die Manganatbildung beschleunigen, seine Weiterreduktion dagegen verzögern, erscheint hierdurch zunächst die Erklärung für den Konstantengang vom Versuche 4 an gegeben. Ebenso müssen dann, wenn die Permanganatreduktion zu einem erheblichen Teil über Manganat verläuft, die letzten nach Gleichung (13) gerechneten Geschwindigkeitskoeffizienten eine gewisse Konstanz aufweisen, da zu diesem Zeitpunkt, wie auch aus der Farbe des Reaktionsgemisches ersichtlich ist, nur mehr Manganat das Formiat zu Karbonat nach der zweiten Ordnung oxydiert.

Um einigen Aufschluss über das Ausmass der Manganatbildung in den einzelnen Versuchen zu erhalten, wurden die Geschwindigkeitskoeffizienten zweiter Ordnung unter Zugrundelegung der stöchiometrischen Verhältnisse der Gleichungen (7) und (2b) berechnet. Die Gleichung dieser mit k_2' bezeichneten Konstanten erhält man analog wie Gleichung (13). Sie lautet:

$$k_2' = \frac{2232}{\vartheta}\left[\log 0{\cdot}3246 + \log(a - x) - \log(b' - x)\right]; \qquad (14)$$

b' erhält man, wenn von dem in Gleichung (13) angegebenen Anfangswert des Permanganats noch zwei Drittel abgezogen werden, da ja bei der Manganatbildung nur ein Fünftel des disponiblen Permanganatsauerstoffes (bezogen auf saure Lösung) freigesetzt wird. Die Resultate dieser Berechnung sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4.
k_2-Werte in Versuch Nr.:

3	4	5	6	7	8	9	10
137	166	162	169	179	173	198	225
140	158	158	166	179	182	194	235
150	160	156	159	173	178	193	222
159	167	157	159	172	178	188	212
180	173	159	158	176	182	191	211
201	188	166	163	172	184	193	214
231	207	179	173	187	183	201	209
318	247	222	194	205	190	216	208
—	—	—	299	266	206	267	213
—	—	—	—	—	253	—	215
—	—	—	—	—	—	—	226
—	—	—	—	—	—	—	299

Die in der Tabelle verzeichneten Geschwindigkeitskoeffizienten erstrecken sich naturgemäss nur auf das erste Umsatzdrittel der Gesamtreaktion. Es wurden nur die Versuche 3 bis 10 einer Durchrechnung unterzogen, da bei den ersten beiden Versuchen keinerlei Anhaltspunkte für eine intermediäre Manganatbildung vorliegen. Zeiten, x-Werte und Hydroxylionenkonzentrationen eines jeden Versuches sind den Tabellen 1 und 2 zu entnehmen.

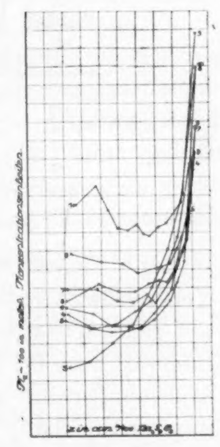


Fig. 2.

Bei Betrachtung der zu einem Versuch gehörigen k_2-Werte fällt zunächst der sowohl in Versuch 3 als auch noch im folgenden Versuch 4 stark ausgeprägte ansteigende Gang der Geschwindigkeitskoeffizienten auf. In den weiteren Versuchen ist dieselbe Erscheinung auch zu beobachten, sie tritt aber stark zurück und äussert sich nur in den letzten k_2-Werten eines jeden Versuches. Von Versuch 4 an bemerkt man noch eine zweite, in jedem folgenden Versuch mehr oder weniger deutlich ausgeprägte, anfänglich sinkende Tendenz der Geschwindigkeitskoeffizienten, welche jedoch teilweise durch die Versuchsfehler, die bei dieser Konstantenberechnung einen wesentlich grösseren Einfluss auf das Endresultat haben als bei den k_2-Werten, verschleiert, keinen erheblichen Umfang annimmt. Die dadurch verursachten Abweichungen betragen mit Ausnahme des Versuches 10 nur wenige Prozente des Mittelwertes.

Die in Fig. 2 dargestellten Kurven demonstrieren sehr gut den Konstantengang innerhalb eines jeden Versuches. In dem rechtwinkligen

Koordinatensystem sind als Abszissen die x-Werte, als Ordinaten die um 100 verminderten k_2-Werte eingetragen. Die Kurven bringen also direkt die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten vom Umsatz zum Ausdruck. Sie zeigen auch sehr deutlich die Zurückdrängung des Geschwindigkeitsanstieges mit steigender Alkalität und die Geringfügigkeit der zweiten oben bereits erwähnten Abweichung. Vom Versuch 5 an sind die Geschwindigkeitskoeffizienten zur Mittelwertbildung geeignet.

Führt man diese durch und bringt die erhaltenen Mittelwerte in Beziehung zur jeweiligen Alkalität des Reaktionsgemisches, so ergibt sich die schon in stark alkalischer Lösung gefundene Tatsache, dass der Geschwindigkeitszuwachs direkt proportional der letzteren ist. Die Gleichung

$$k_2 = 1726 \cdot C_{NaOH} + 141 \tag{15}$$

beschreibt, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist, diesen Zusammenhang sehr genau.

Tabelle 5.

Versuch Nr.	C_{NaOH}	k_2 ber.	k_2 gef.	Differenz
5	0·009654	158	158	±0
6	0·014481	166	164	+2
7	0·019130	174	175	−1
8	0·024140	183	182	+1
9	0·028962	191	194	−3
10	0·048267	224	217	+7

Die Gleichung (15) gilt nur für niedrige Alkalitäten und für eine Versuchstemperatur von 27° C. Die in Abhandlung IV dieser Reihe[1] auf gleichartiger Grundlage abgeleitete Gleichung, die für ein Alkalitätsintervall von 0·1 bis 2·0 Mole Hydroxyd im Liter und für eine Versuchstemperatur von 20·2° C. Geltung hat, weicht naturgemäss von unserer Gleichung ab. Dies ist bedingt durch die in beiden Fällen verschiedene Versuchstemperatur und durch die Verhältnisse, die in stärker alkalischen Lösungen durch die abnormale Dissoziation des Hydroxyds gegeben sind.

Die für die höheren Alkalitäten abgeleitete Gleichung lautet:

$$k_2 = 153 \cdot C_{NaOH} + 124. \tag{16}$$

Die Zahlen 141 bzw. 124 bedeuten die Geschwindigkeitskoeffizienten der durch Hydroxylionen unbeschleunigten Reaktion. Sie sind infolge des Temperaturunterschiedes in den beiden Messungsreihen nicht gleich.

[1] Loc. cit., S. 284.

Ihr für eine Temperaturdifferenz von 6·8° C. gering zu nennender Unterschied von nur 14% weist auf einen kleinen Temperaturkoeffizienten der unbeschleunigten Reaktion hin. Der Unterschied in den Richtungstangenten der beiden durch die Gleichungen (15) und (16) definierten Geraden ist recht beträchtlich. Er zeigt, dass die Reaktionsbeschleunigung der Manganatbildung durch Hydroxyd bei sehr geringen Alkalitäten mehr als zehnmal so gross ist als in stark alkalischer Lösung. Da anzunehmen ist, dass die Hydroxylionen der beschleunigende Faktor sind, so dürfte dieser Unterschied wohl auf die in beiden Fällen verschiedenen Dissoziationsverhältnisse zurückzuführen sein.

Die vollkommene Analogie der beiden letzten Gleichungen deutet darauf hin, dass sich schon bei der ausserordentlich niedrigen Alkalität von 0·01 die Permanganatreduktion zum grössten Teil unter intermediärer Bildung von Manganat vollzieht. Während in den Versuchen 1 bis 4, wie der Gang der k_2- und k_2'-Werte zeigt, noch ein grosser Teil des Permanganats nach Gleichung (1) reduziert wird, kommt dieser Teilreaktion vom Versuche 5 an nur mehr geringe, bei weiterer Steigerung der Alkalität völlig verschwindende Bedeutung zu.

Was nun den sinkenden Gang der k_2'-Werte am Beginn der Reaktion betrifft, so ist es schwierig, ein klares Bild darüber zu bekommen. Das Ausmass dieser Störung wird leider, wie bereits erwähnt, durch unvermeidliche Versuchsfehler stark verschleiert. Die Natur und die Geringfügigkeit dieser Störung scheint mir die Annahme zu rechtfertigen, dass die infolge Verbrauches nach Gleichung (7) abnehmende Hydroxylionenkonzentration als Ursache hierfür anzusehen ist.

Die letzte beobachtete, hier noch nicht näher besprochene Erscheinung des Ansteigens der k_2'-Werte, welche, zurückgedrängt an das Reaktionsende, auch dann zu erkennen ist, wenn die Permanganatreduktion schon ausschliesslich über Manganat verläuft, gibt uns ein Mittel an die Hand, die in Abhandlung IV[1]) entwickelte und den beiden Reaktionsschemen auf S. 465 und 466 dieser Arbeit zugrundegelegte Sauerstoffabspaltungstheorie auch bei dieser niedrigen Alkalität zu überprüfen. Nach dieser Anschauung hängt das Konzentrationsverhältnis, in welchem Permanganat und Manganat gleichzeitig nebeneinander mit einem Reduktionsmittel reagieren können, ab von der Grösse ihres Sauerstoffdissoziationsdruckes. Es ergibt sich als eine Folgerung derselben, dass das Manganat bei Gegenwart von Permanganat erst dann Sauerstoff abspalten und somit als Oxydationsmittel wirksam werden

[1]) Loc. cit., S. 286 ff.

kann, wenn der Dissoziationsdruck des vom Permanganat abgegebenen Sauerstoffes nur mehr jenen Wert besitzt, unter dem der vom Manganat in die Lösung entsendete Sauerstoff unter den sonst gegebenen Verhältnissen entsteht. Dieses gegenseitige Verhältnis hängt unter anderem wesentlich von der Hydroxylionenkonzentration ab und verschiebt sich mit steigender Alkalität stark zugunsten des Permanganats.

Eine solche Rechnung zum Zwecke der Kontrolle der eben kurz erwähnten Theorie soll an den Resultaten des Versuches 8 in ihren Hauptpunkten hier wiedergegeben werden. Es lässt sich unter den bei dem genannten Versuch eingehaltenen Bedingungen schon mit ausreichender Sicherheit annehmen, dass alles Permanganat unter Bildung von Manganat abgebaut wird. Man kann somit bei bekannter Anfangskonzentration sagen, dass für jedes gebildete Molekül Manganat auch ein Molekül Permanganat verschwunden ist. Dies ist zur Durchführung der Rechnung notwendig, da keine Methode existiert, welche es gestatten würde, diese beiden Oxydationsstufen des Mangans nebeneinander in Lösung mit einiger Aussicht auf Exaktheit zu bestimmen.

Solange das Manganat als nicht weiter reagierendes Zwischenprodukt der Permanganatreduktion in der Lösung vorhanden ist, erscheint die Konstanz der k_2-Werte gewährleistet. Beginnt das Manganat aber Sauerstoff abzuspalten und beteiligt es sich solcherart an der gemessenen Reaktion, so müssen die unter Zugrundelegung von Gleichung (7) berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten ansteigenden Gang zeigen. Berechnet man also jenes Verhältnis von Permanganat und Manganat, bei welchem eine Sauerstoffabspaltung seitens des letzteren möglich wird, so ist eine Kontrolle der Theorie insofern durchführbar, als kurz nach Erreichung dieses Verhältnisses im Laufe des Versuches der Konstantenanstieg zn beobachten sein muss.

Die Gleichung, welche dieser Berechnung zugrunde zu legen ist, wurde ebenfalls bereits früher abgeleitet. Sie lautet:

$$\frac{K_3}{K_4}{}^{1)} = \frac{2800}{53{\cdot}1} = \frac{[MnO_4''] \cdot \sqrt{[MnO_4'']}}{[MnO_4'] \cdot [OH']^2} = \frac{\sqrt{[MnO_4'']^3}}{[MnO_4'] \cdot [OH']^2}. \quad (17)$$

Durch Einsetzen der im Versuch 8 angewendeten Konzentrationen erhalten wir:

$$(0{\cdot}030373 + \sqrt{[MnO_4'']}) \cdot [MnO_4''] = 3{\cdot}007 \cdot 10^{-5}. \quad (18)$$

[1]) Loc. cit. S. 290. Die eingesetzten K-Werte gelten nur für Zimmertemperatur. Da jedoch in der Gleichung nur ihr Verhältnis vorkommt, sind sie auch bei der etwas höheren Versuchstemperatur unserer Versuche noch brauchbar.

Die Gleichung (18) ist dritter Ordnung und durch eine Näherungsmethode leicht lösbar. Es ergibt sich bei ihrer Auswertung, dass neben 0·0004341 Molen Permanganat 0·0005570 Mole Manganat bereits als Oxydationsmittel wirksam sein können. Diese Konzentrationen entsprechen einem x-Wert von 5·21 ccm $^1/_{100}$ norm. Natriumthiosulfatlösung. Ein Blick auf Fig. 2 lehrt, dass tatsächlich bei $x = 5{\cdot}81$ der Anstieg der k_2'-Werte beginnt, der von da ab ganz im Einklang mit den Forderungen der Theorie immer weiter zunimmt.

Das in der Lösung vorhandene Verhältnis von Permanganat zu Manganat muss sich vom Erreichen des Wertes

$$0{\cdot}78 \left(= \frac{0{\cdot}0004341}{0{\cdot}0005570}\right)$$

an stets selbsttätig so regulieren, dass der Sauerstoff, welcher nun von beiden Verbindungen abgespalten wird, stets unter gleichem Drucke entsteht. Eine Betrachtung der Gleichung (17), deren Erfüllung die Grundbedingung für die Gleichheit der Sauerstoffdrücke ist, zeigt sofort, dass bei annähernd konstanter Hydroxylionenkonzentration und und bei gleichzeitiger Abnahme von Manganat und Permanganat im Reaktionsgemisch, welche durch die Anwesenheit des Akzeptors bedingt ist, das letztere viel rascher abnehmen muss als das Manganat. In schwächer alkalischen Lösungen werden diese Verhältnisse noch komplizierter und können nur auf Grund einer absoluten Bestimmung der Konzentrationsänderung des Permanganats während der Reaktion überblickt werden.

Der Verlauf der Permanganatreduktion bei sehr geringen Alkalitäten kann sonach durch folgende Gleichungen dargestellt werden:

$$MnO_4' + HCO_2' + H_2O = H_2MnO_4' + HCO_3' \qquad (19)$$

$$2\,MnO_4' + HCO_2' + 2\,OH' = 2\,MnO_4'' + HCO_3' + H_2O \qquad (20)$$

$$2\,H_2MnO_4' + HCO_3' + 2\,H_2O = 2\,Mn(OH)_4 + CO_3'' + OH' \qquad (21)$$

$$MnO_4'' + HCO_2' + 2\,H_2O = Mn(OH)_4 + CO_3'' + OH'. \qquad (22)$$

Diese Gleichungen, die der Übersicht halber vereinfacht sind, lassen sich, wie auf S. 465 und 466 dieser Arbeit gezeigt wurde, noch zerlegen. Welches dieser Gleichungspaare [(19)—(21), (20)—(22)] den Verlauf der Permanganatreduktion beherrscht, ist in erster Linie von der Hydroxylionenkonzentration abhängig.

Bei den in den Versuchen angewendeten geringen Anfangskonzentrationen der Reaktionsteilnehmer tritt schon bei sehr niedriger Alkalität der beherrschende Einfluss der Teilvorgänge (20) und (22) deutlich hervor.

Es scheint jedoch, dass zumindest unter den Versuchsbedingungen der Versuche 2 bis 4 auch eine Spaltung des Manganats nach der Gleichung

$$3\,MnO_4'' + 4\,H_2O = 2\,MnO_4' + Mn(OH)_4 + 4\,OH', \qquad (23)$$

begünstigt durch die niedrige Alkalität, vor sich geht. Da das Manganat z. B. bei den im Versuche 2 eingehaltenen Bedingungen schon bei einer Konzentration von 0·00001 Molen neben der 100fachen Menge Permanganat Sauerstoff abspalten kann und dieser dabei unter verhältnismässig hohem Druck entsteht, so ist der Verlauf einer solchen Teilreaktion durchaus wahrscheinlich und erklärt die Tatsache, dass Manganat noch nicht im Reaktionsgemisch sichtbar wird, obwohl die zu seiner Bildung genügende Menge an Hydroxylionen vorhanden ist.

Die Reaktion (23) wäre im Sinne der Theorie in folgenden beiden Teilreaktionen zu zerlegen:

$$MnO_4'' + 3\,H_2O = Mn(OH)_4 + 2\,OH' + O \qquad (24)$$

$$2\,MnO_4'' + H_2O + O = 2\,MnO_4' + 2\,OH'. \qquad (25)$$

Die durch die beiden letzten Gleichungen beschriebene Reaktion verläuft freiwillig mit ziemlich erheblicher Geschwindigkeit auch ohne Gegenwart von Reduktionsmitteln in sehr schwach alkalischen und neutralen Lösungen.

Die durch Gleichung (25) beschriebene Rückbildung von Permanganat muss, falls sie im Verhältnis zur geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion (20) als Teilvorgang eines Oxydations-Reduktionsprozesses in erheblicherem Umfange verläuft, sowohl, ohne die Ordnung der gemessenen Reaktion zu stören, deren Geschwindigkeit vermindern als auch im allgemeinen die oxydative Wirksamkeit des Permanganats bei geringen Alkalitäten herabsetzen. Dass dies tatsächlich eintritt, zeigen sowohl die Versuche 2 bis 4 als auch eine Beobachtung von Kurtenacker und Neusser[1], welche fanden, dass bei der Reaktion Permanganat-Hydroxylamin bei sehr geringen Alkalitäten der Permanganatverbrauch des letzteren erheblich abnimmt, um bei weiterer Annäherung an die Neutralität und bei Erreichen derselben neuerlich stark anzusteigen. Die Genannten glaubten ebenfalls als Ursache dieser Erscheinung die Änderung des Permanganatreduktionsmechanismus beim Übergang von neutraler zu alkalischer Lösung annehmen zu müssen.

Es ist klar, dass bei höheren Permanganatanfangskonzentrationen die Alkalitätsgrenze, bei welcher der Reduktionsvorgang schon aus-

[1] Zeitschr. f. anorg. Chemie **131**, 27 (1923).

schliesslich nach dem für stark alkalische Lösung geltenden Schema verläuft, immer höher hinaufrückt, da infolge der direkten Beteiligung der Hydroxylionen an der Manganatbildung das relative Verhältnis zwischen Permanganat- und Hydroxylionenkonzentration in Betracht kommt.

Zusammenfassung.

Ausgehend von der Tatsache, dass zwischen dem Verlauf der Permanganatreduktion in neutraler und stark alkalischer Lösung wesentliche Unterschiede bestehen, wurde untersucht, in welcher Weise sich der Wechsel des Reduktionsschemas beim Übergang von neutraler zu alkalischer Lösung vollzieht und von welchen äusseren Bedingungen derselbe abhängt.

Die Versuche ergaben, dass diese Änderung nicht sprunghaft, sondern allmählich erfolgt so zwar, dass mit steigender Alkalität in immer grösserem Ausmass Manganat als Zwischenprodukt der Permanganatreduktion auftritt. Dies hat zur Folge, dass schon bei verhältnismässig niedriger Hydroxylionenkonzentration der für stark alkalische Lösungen charakteristische Zweiphasenverlauf, jedoch nicht so deutlich ausgeprägt, zu beobachten ist.

Als Übergangserscheinung zeigt sich eine Nebenwirkung, indem das Permanganat sowohl nach der Gleichung

$$MnO'_4 + HCO'_2 + H_2O = H_2MnO'_4 + HCO'_3$$

als auch nach der Beziehung

$$2\,MnO'_4 + 2\,OH' + HCO'_2 = 2\,MnO''_4 + HCO'_3 + H_2O$$

abgebaut wird.

Bei geringen Alkalitäten wurde ferner eine Herabsetzung der oxydativen Wirkung des Permanganats und eine Reaktionsverzögerung durch Hydroxylionen beobachtet, deren Ursache in einer Selbstzersetzung des primär gebildeten Manganats unter Rückbildung von Permanganat zu suchen ist.

Es wurde der Hydroxylioneneinfluss auf die Geschwindigkeit der Permanganatreduktion in schwach alkalischer Lösung bestimmt.

Alle Versuchsergebnisse stehen im Einklang mit der in früheren Arbeiten aufgestellten Sauerstoffabspaltungstheorie.

Binäre Flüssigkeitsgemische.

Von

O. Faust.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 10. 24.)

In einer früheren Abhandlung[1] habe ich für binäre Flüssigkeitsgemische eine einfache Methode der Reduktion vorgeschlagen, die man vorteilhaft verwendet, um gewisse Eigenschaften von Gemischen mit einander zu vergleichen und gleichzeitig den Einfluss einer Variablen (im vorliegenden Falle der Temperatur) auf die Eigenschaft selber zu eliminieren, es bleibt dann nur der Einfluss dieser Variablen auf die bei der Mischungsbildung eintretenden Reaktionen übrig; andererseits kann man auch die Eigenschaften von verschiedenen Gemischen durch diese Reduktion vergleichbar nebeneinander stellen. Es kann selbstverständlich an Stelle der Temperatur jede beliebige andere veränderliche Grösse treten.

Ich möchte im folgenden nochmals auf die Betrachtung des Aceton-Chloroformgemisches zurückkommen, für die A. Schulze[2] die Dampfdrucke für einen grösseren Temperaturbereich, nämlich zwischen $+30$ und $+90^\circ$ bestimmt hat. Diese Messungen bilden eine wertvolle Ergänzung der früheren Messungen (vgl. die eingangs erwähnte Abhandlung), da sie insbesondere auch höhere Temperaturgrade einschliessen.

In der folgenden Tabelle 1 sind diese Dampfdrucke in der seiner Zeit angegebenen Weise umgerechnet.

---

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **101**, 95 (1921).

[2] Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 372 (1919).

In der Fig. 1 sind die reduzierten Dampfdrucke in Abhängigkeit von der Temperatur in ihrem Verlauf wiedergegeben. Auch hier zeigt sich deutlich, dass die Abweichung des Dampfdruckes von der Mischungsregel mit wachsender Temperatur geringer wird.

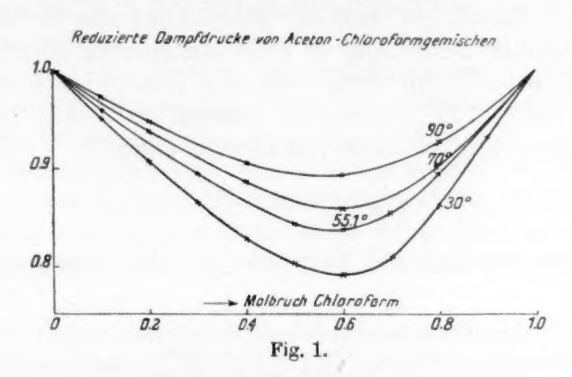


Fig. 1.

Tabelle 1.

Dampfdruck von Aceton-Chloroformgemischen nach A. Schulze [Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 372 (1919)].

Molbruch Aceton	30° C.			70° C.			90° C.		
	P nach der Mischungsregel berechnet	Π gemessen	$\frac{\Pi}{P}$	P nach der Mischungsregel berechnet	Π gemessen	$\frac{\Pi}{P}$	P nach der Mischungsregel berechnet	Π gemessen	$\frac{\Pi}{P}$
	in mm Hg			in Atmosphären			in Atmosphären		
1·0	281·0	281·0	1·000	1·63	1·63	1·000	2·79	2·79	1·000
0·9	264·8	278·5	0·951	1·56	1·61	0·969	2·68	2·753	0·973
0·8	248·8	274·1	0·908	1·49	1·59	0·937	2·57	2·716	0·946
0·7	234·2	270·7	0·865	1·43	1·572	0·910	2·47	2·678	0·922
0·6	221·7	267·3	0·829	1·38	1·553	0·889	2·39	2·641	0·905
0·5	212·1	264·0	0·803	1·33	1·535	0·866	2·33	2·604	0·895
0·4	205·2	260·4	0·788	1·30	1·516	0·858	2·29	2·568	0·892
0·3	207·5	257·2	0·807	1·30	1·497	0·868	2·29	2·531	0·905
0·2	218·6	253·7	0·862	1·33	1·478	0·900	2·31	2·495	0·926
0·1	232·6	250·2	0·927	1·38	1·459	0·946	2·36	2·458	0·960
0·0	247·2	247·2	1·000	1·44	1·44	1·000	2·42	2·42	1·000

Wir haben nun in der beistehenden Fig. 2 die prozentische Abweichung des reduzierten Dampfdruckes von der Mischungsregel in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen und dabei neben den

in der früheren Abhandlung benutzten Werten auch die vorliegenden Werte von A. Schulze mit in den Bereich der Betrachtungen gezogen, und zwar sind die Abweichungen für das gleichmolare Gemisch von 0·5 Mol Aceton und 0·5 Mol Chloroform benutzt worden. Die Lage der Punkte deutet darauf hin, dass die Abweichung von der Mischungsregel mit steigender Temperatur in erster Annäherung geradlinig sinkt und in dem betrachteten Falle (wie eine geradlinige Extrapolation leicht zeigt) bei $+150^\circ$ (oder besser gesagt bei $+423^\circ$ absolut) 0 wird. Man kann also in erster Annäherung sagen

$$\frac{\Pi}{P} = \text{konst.} \cdot T,$$

wo im vorliegenden Falle die Konstante in erster Annäherung $= \frac{1}{423}$ sein müsste.

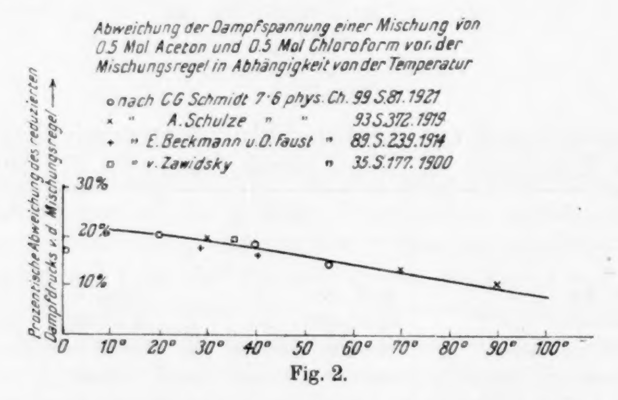


Fig. 2.

Es ist anzunehmen, dass diese Proportionalität nicht ganz erfüllt ist, und dass mit steigender Temperatur die Änderung der Grösse $\frac{\Pi}{P}$ immer langsamer vor sich gehen wird. Die von den verschiedenen Beobachtern bestimmten Werte liegen, wie Fig. 2 zeigt, ziemlich gut zusammen, und nur der eine bei 0° bestimmte Wert erscheint um ein wenig zu niedrig.

A. Schulze[1]) hat die Assoziationserscheinungen an einigen Gasgemischen und insbesondere auch an den vorliegend behandelten Aceton-Chloroformgemischen im Gaszustande bestimmt und festgestellt, dass in der Tat beim Mischen von Aceton- und Chloroformdämpfen eine Volumenkontraktion unter Bildung der bekannten Additionsverbindung eintritt.

[1]) Verh. d. d. Physik. Ges. **15**, 488 (1913).

Nach dem vorliegenden wäre zu erwarten, dass bei etwa + 150° (oder wahrscheinlich noch etwas darüber) diese Volumenkontraktion nicht mehr eintritt, dass also die Additionsverbindung oberhalb dieser Temperatur völlig in ihre einzelnen Komponenten zerfallen ist. Diese Messungen bildeten einen schönen Beweis für die Bildung der Additionsverbindung in flüssigen Aceton-Chloroformgemischen, da selbstverständlich ein Gleichgewicht zwischen dampfförmigen und flüssigen Aceton-Chloroformgemischen vorhanden sein muss.

Die Konzentration der Aceton-Chloroformverbindung im gasförmigen Zustande, deren Bestimmung aus der Dampfdichte leicht gelingt, lässt jedoch noch nicht ohne weiteres einen Rückschluss zu auf die Menge dieser Verbindung in der mit dem Dampf im Gleichgewicht befindlichen Flüssigkeit.

Dieses Verhältnis von Verbindungskonzentrationen in gasförmigem und flüssigem Zustande kann bei verschiedenen Flüssigkeitsgemischen ceteris paribus natürlich ganz verschieden sein.

Auf dieses verschiedenartige Verhältnis der Verbindungskonzentrationen in gasförmigem und flüssigem Zustande bei verschiedenen Flüssigkeitsgemischen sind unseres Erachtens die vielfachen quantitativen Verschiedenheiten zurückzuführen, die z. B. die innere Reibung von Flüssigkeitsgemischen im Vergleich mit den Dampfdrucken der gleichen Gemische aufweist. Die innere Reibung kann bloss etwas aussagen über den Molekularzustand in der Flüssigkeit. (Möglicherweise stören bei der üblichen Messmethode durch Ausflussgeschwindigkeit aber die durch Kapillarkräfte hervorgerufenen Konzentrationsänderungen in den Oberflächenschichten Flüssigkeit-Kapillarwandung.)

Eine Brücke, um dem Problem näher zu kommen, dürfte die Verdampfungswärme von Gemischen sein, die um so stärker von der Mischungsregel abweichen wird, je mehr der Molekularzustand im flüssigen und gasförmigen Zustande von einander verschieden ist. Je mehr von den Verbindungsmolekülen beim Übertritt von dem flüssigen in den gasförmigen Zustand in die einzelnen Komponenten dissoziieren, desto mehr Arbeit muss in Form von Verdampfungswärme dem System hinzugeführt werden.

A. Schulze[1]) hat die spezifische Wärme von Flüssigkeitsgemischen untersucht und festgestellt, dass bei Gemischen, deren Komponenten unter Wärmeabgabe eine Additionsverbindung bilden, die spezifischen Wärmen grösser sind als sich nach der Mischungsregel berechnet.

[1]) Verh. d. d. Physik. Ges. **14**, 189, 258, 344 (1912); Physik. Zeitschr. **13**, 425 (1912).

Auch hier wird dadurch, dass die Konzentration der Verbindungen mit steigender Temperatur abnimmt, Wärme für Dissoziationsarbeit benötigt. Von der Untersuchung der Verdampfungswärme unterscheidet sich die spezifische Wärme der Flüssigkeitsgemische jedoch dadurch, dass sie nur etwas über die Vorgänge im flüssigen Zustande aussagen kann.

In nachfolgenden geben wir einige Werte von molekularen Verdampfungswärmen wieder, deren Messung in den Händen von Herrn Dr. Curt Littmann gelegen hat.

Tabelle 2.
Molekulare Verdampfungswärmen von Aceton-Chloroformgemischen bei + 20°.

Molbruch Chloroform	Verdampfungswärme V gefunden	Verdampfungswärme Φ Mischungsregel	Reduzierte Verdampfungswärme $\frac{V}{\Phi}$
0·000	8·08	8·08	1·000
0·500	8·40	8·08	1·040
0·600	8·37	8·08	1·036
1·000	8·10	8·10	1·000

In der letzten Rubrik sind die reduzierten molekularen Verdampfungswärmen in der zu Anfang der Abhandlung angegebenen Weise berechnet. Wie sich zeigt, liegen die Werte der gefundenen molekularen Verdampfungswärmen über den nach der Mischungsregel berechneten Werten.

Tabelle 3.
Molekulare Verdampfungswärmen von Äther-Chloroformgemischen bei + 20°.

Molbruch Chloroform	Verdampfungswärme V gefunden	Verdampfungswärme Φ Mischungsregel	Reduzierte Verdampfungswärme $\frac{V}{\Phi}$
0·000	6·65	6·65	1·000
0·175	7·27	6·94	1·048
0·275	7·57	7·08	1·069
0·310	7·65	7·13	1·073
0·508	7·92	7·42	1·068
0·748	8·11	7·73	1·049
1·000	8·08	8·08	1·000

Auch hier liegen, wie zu erwarten, die Verdampfungswärmen oberhalb der nach der Mischungsregel berechneten Werte.

Tabelle 4.
Molekulare Verdampfungswärmen von Benzol-Äthylen-Chloridgemischen bei + 20°.

Molbruch Äthylenchlorid	Verdampfungswärme V gefunden	Verdampfungswärme Φ Mischungsregel	Reduzierte Verdampfungswärme $\frac{V}{\Phi}$
1·000	8·34	—	—
0·835	8·29	8·32	—
0·500	8·23	8·27	—
0·315	8·35	8·30	—
0·229	8·32	8·29	—
0·082	8·18	8·19	—
0·000	8·17	—	—

Hier ist die Rubrik $\frac{V}{\Phi}$ nicht errechnet worden, weil, wie auch zu erwarten war, die gemessenen molekularen Verdampfungswärmen mit den nach der Mischungsregel berechneten molekularen Verdampfungswärmen innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmen.

Tabelle 5.
Molekulare Verdampfungswärmen von Schwefelkohlenstoff-Acetongemischen bei + 21·5°.

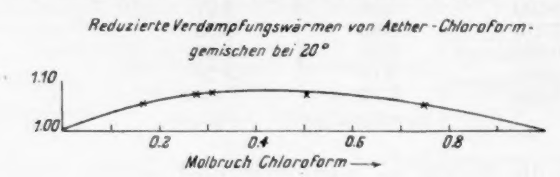
Molbruch CS_2	Verdampfungswärme V gefunden	Verdampfungswärme Φ Mischungsregel	Reduzierte Verdampfungswärme $\frac{V}{\Phi}$
0·000	8·10	—	—
0·200	7·58	7·82	0·970
0·440	7·22	7·45	0·969
0·880	6·70	6·78	0·988
1·000	6·60	—	—

Hier liegen, wie ebenfalls zu erwarten war, die Werte der molekularen Verdampfungswärmen unter den nach der Mischungsregel berechneten Werten. (Es sei bemerkt, dass beim Vermischen von Schwefelkohlenstoff mit Aceton eine nicht unerhebliche Abkühlung eintritt.) Zweifellos haben wir es beim Mischen von Aceton mit

Schwefelkohlenstoff mit einer Depolymerisationserscheinung zu tun. Im gasförmigen Zustande scheinen die Moleküle in der Mischung ebenfalls weitgehend dissoziiert zu sein.

In der beigegebenen Fig. 3 sind die reduzierten molekularen Verdampfungswärmen für Aceton-Chloroform- und für Äther-Chloroformgemische graphisch dargestellt.

Eine quantitative Auswertung der gemessenen Verdampfungswärmen verbietet sich, weil diese nach der dynamischen Methode bestimmt sind (Durchdrücken von Luft durch die zu verdampfende Flüssigkeit). Hierbei tritt fraktionierte Destillation ein und die abziehenden Dämpfe haben nicht die Konzentration der ursprünglich verwendeten Flüssigkeit. Eine qualitative Auswertung erscheint jedoch



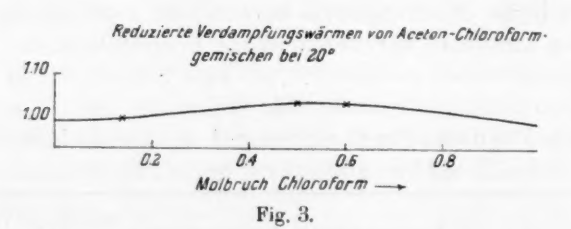


Fig. 3.

in den vorliegenden Fällen erlaubt. Ist eine Komponente eines Gemisches im flüssigen Zustande stärker assoziiert als im gasförmigen (was wohl meistens bei Assoziation der Fall ist), so muss beim Verdampfen die zuzuführende Dissoziationswärme zur eigentlichen Verdampfungswärme hinzukommen. In solchen Fällen muss bei Gemischen, deren Komponenten keine Anlagerungskomplexe miteinander bilden, die Verdampfungswärme kleiner gemessen werden, als der Mischungsregel entspricht (Aceton-Schwefelkohlenstoff). Beim Aceton-Chloroform- und Äther-Chloroformgemisch macht sich die Aneinanderlagerung der beiden Komponenten des Gemisches, die im flüssigen Zustande stärker sein muss als im gasförmigen, bemerkbar.

Einen besonderen Fall bildet das System: Essigsäureanhydrid-Wasser. Die Komponenten, deren eine stark assoziiert ist, bilden

eine Verbindung — Essigsäure —, die unzersetzt verdampft. Die molekulare Verdampfungswärme der Essigsäure wurde von Young[1]) bei + 120° zu 5·67 *K* cal. bestimmt, die des Essigsäureanhydrids bei + 137° von Berthelot[2]) zu 6·74 *K* cal. Die Verdampfungswärme des Wassers beträgt bei + 120° nach Henning[3]) 9·46 *K* cal. Aus diesen Daten ergibt sich für die Kurve der Verdampfungswärmen des Systems Essigsäureanhydrid-Wasser ein deutliches Minimum. Die Werte liegen weit unter den nach der Mischungsregel berechneten Werten.

Durch die kurzen, hier mitgeteilten, vorläufigen experimentellen Ergebnisse werden die vorhergehenden Erörterungen belegt. Es ist jedoch notwendig, in einer eingehenden experimentellen Prüfung das fehlende Zahlenmaterial zu schaffen, insbesondere müssen die Verdampfungswärmen bei verschiedenen Temperaturen bestimmt werden, wobei zweckmässig die Temperaturen gewählt werden, bei denen die innere Reibung und die Dampfdrucke der Gemische bereits bestimmt worden sind. Auch die Mischungswärmen müssen bei diesen Untersuchungen berücksichtigt werden. Über Kapillaritätskonstanten wird in einer weiteren Mitteilung demnächst berichtet.

---

1) Dublin Proc. [N. S.] **12**, 374 (1910).
2) Ann. chim. phys. (5) **12**, 535 (1877).
3) Ann. d. Phys. (4) **21**, 489 (1906); (4) **29**, 441 (1909); (4) **58**, 759 (1919).

Nach der Drucklegung eingegangene Berichtigung.

In den Abhandlungen von M. Wrewsky und Mitarbeitern „Wärmekapazität wässeriger Lösungen von Chlorwasserstoff und Ammoniak bei verschiedenen Temperaturen usw. I—V" Zeitschr. f. physik. Chemie **112**, Heft 1/2, S. 83—127 ist folgendes zu berichtigen:

Seite	Zeile	Anstatt	Lies
85	13—15	Die spez. Wärmen konzentrierterer Lösungen bei höheren Temperaturen können mit den von anderen Autoren angegebenen nicht verglichen werden;	Die spez. Wärmen konzentrierterer Lösungen und die spez. Wärmen bei höheren Temperaturen können mit anderen Angaben nicht verglichen werden, da letztere fehlen.
87	10 v. u.	die Änderung der Wärmekapazität mit steigender Temperatur,	die Änderung der Wärmekapazität einer Lösung von 0·5% mit steigender Temperatur,
87	5 v. u.	Bei einer 5% NH_3-Lösung ist überhaupt keine Abnahme	Bei einer 5% Lösung ist für die Temperaturerhöhung von 2° bis 20° keine Abnahme
90	6	ist auf zweierlei Weise	ist mittels zweier Versuche bestimmt
91	14	Boden	Baudin
91	unten	Loc. cit.	Ann. Ch. phys. (5), 526, 467.
92	4 v. u.	spezifischen Wärmen	Bildungswärmen
98	4 v. u.	Ausser	In
100	4 v. u.	Reniot	Regnault
106	5	38 bis	37 bis
106	12	zuerst nur die Säure.	**nur** Säure.
108	unten	Loc. cit.	Zeitschr. f. ph. Chemie **83**, 565.

Seite	Zeile	Anstatt	Lies
109	14	gleichen Partialdrucken	**konstanten** Partialdrucken
112	14	zusammengestellt. Die	zusammengestellt. Der Differentialquotient wurde nach der Methode der endlichen Differenzen der ersten 3 Glieder bestimmt. Die
117	11	Q'' die bei der Zugabe von N Grammol der zweiten Flüssigkeit zu einem Grammol der ersten. Für diese Grössen gilt die Gleichung $Q' = NQ''$.	Q'' die bei der Zugabe von N_2 Grammol der zweiten Flüssigkeit zu einem Grammol der ersten. Für diese Grössen gilt die Gleichung $Q' = N_1 Q''$.
117	17	Wenn $\frac{dQ''}{dN} = 0,$ (1) $\frac{dQ'}{dN} = Q'' = K$ (2)	Wenn $\frac{dQ''}{dN_2} = 0,$ (1) $\frac{dQ'}{dN_1} = Q'' = K$ (2)
118	8	$\frac{dp_2}{dt}\frac{1}{p_2} = \frac{dP_2}{dt} \cdot \frac{1}{P_2}$	$\frac{dp_2}{dt}\frac{1}{p_2} = \frac{dP_2}{dt} \cdot \frac{1}{P_2}$ **(4)**
118	11	$\frac{dQ'}{dN_1} = RT^2 \frac{dp}{dt} \cdot \frac{1}{p} - L_1$ (4)	$\frac{dQ'}{dN_1} = RT^2 \frac{dp_1}{dt} \cdot \frac{1}{p_1} - L_1$
119	5	$\frac{dQ_g''}{dN_3} = 0$	$\frac{dQ_g''}{dN_2} = 0$
119	6	$L = 0$	$L_1 = 0$
119	13	entsprechend $Q'' = RT \frac{dp_1}{dt} \cdot \frac{1}{p_1} \cdot$ (7a)	entsprechend $Q_g'' = RT^2 \frac{dp_1}{dt} \cdot \frac{1}{p_1} \cdot$ (7a)
119	20	Raul	Raoult
120	Tabelle 16	$t = 61°$ $Q_b = 8200x$	$t = 61°$ $Q_b =$ **7750** x
120	7 v. u.	nach den früher angeführten	nach den in der Tabelle 16 angeführten
125	6	$Q_g'' = \frac{d \lg b}{dt} RT^2,$	$Q_g'' = \frac{d \lg b}{dt} RT^2,$ **(8)**

Nach der Drucklegung eingegangene Berichtigung.

In der Abhandlung von K. F. Bonhoeffer

„Das Verhalten von aktivem Wasserstoff"

Zeitschr. f. physik. Chemie **113**, Heft 3/4, S. 199—219 ist folgendes zu berichtigen:

Anmerkung nach der Korrektur: Leider wird mir erst jetzt die oben nach dem Referat im Chem. Zentralblatt **1923**, I, 636 zitierte Arbeit von Wood, Proc. Roy. Soc. A. **102**, 1 (1923) zugänglich. Manche interessanten Einzelheiten wären sonst besser wiedergegeben worden. Insbesondere findet sich auch dort eine Schätzung der H-Atomkonzentration nach einer ähnlichen Überlegung mit übereinstimmendem Ergebnis.

Auf S. 199, Fussnote 1

statt: Proc. Roy. Soc. A. **97**, 455 (1921); **102**, 1 (1922)
lies: Proc. Roy. Soc. A. **97**, 455 (1920); **102**. 1 (1923).

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.